COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS,

ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES, Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

158050-60

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

rop

TOME DEUX CENT CINQUANTIÈME.

DEUXIÈME PARTIE: MARS-AVRIL 1960.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1960

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 MARS 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. Jean Leray signale la présence de M. Beno Eckmann, Professeur à l'École polytechnique de Zurich, et M. Roger Gautheret celle de M. Noburô Kamiya, Professeur à la Faculté des sciences de l'Université d'Osaka. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

MM. PIERRE AUGER et YVES LE GRAND prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Physique, par la mort de M. Jean Cabannes.

MM. Paul Laffitte et Charles Prévost prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Chimie, par la mort de M. Paul Lebeau.

La Société Botanique de France communique à l'Académie l'avis qu'elle a émis en sa séance du 22 janvier concernant la conservation du Massif forestier de Fontainebleau.

La Revue de culture internationale ULISSE, à Rome, informe l'Académie qu'il sera décerné, en 1960, le Xe Prix Européen Cortina-ULISSE à un Ouvrage sur les perspectives des recherches dans le domaine des sources d'énergie en relation avec les conditions actuelles de l'économie européenne.

L'Ouvrage dactylographié suivant est présenté par M. Donatien Cot :

Robert Genty. Archipel des Crozet. Étude. (Cet Ouvrage constitue le développement de Notes parues dans les Comptes rendus.)

- M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1º Étude de la lumière émise dans le modérateur d'une pile à eau lourde, par Denis Breton (Thèse, Paris).
- 2º Archenhold-Sternwarte Berlin-Treptow. Vorträge und Schriften.

 1. Alexander von Humboldt und die Astronomie, par Diedrich Wattenberg.

 2. Vom Kaufmannelehrling zum Astronomen Friedrich Wilhelm Bessel.
- 2. Vom Kaufmannslehrling zum Astronomen. Friedrich Wilhelm Bessel (1784-1846), par le même. 3. Blick in die Sternenwelt 1960, par Hellmut Winkler.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — Sur un point de la théorie des irrégularités des variétés algébriques. Note (*) de M. Francesco Severi.

J'exposerai ici un petit changement (4), pour rendre plus utile la définition et l'usage des sous-variétés topologiquement générales (t.g.) plongées dans une variété V_d , irréductible, à singularités ordinaires, définition donnée dans une Note précédente (2).

Je dis maintenant qu'une sous-variété irréductible, non singulière, de dimension k, W_k , de la variété V_d , est topologiquement générale, si le nombre i_s des formes différentielles de première espèce de degré s $(s=1,2,\ldots,d-1)$ qui appartiennent à W_k est égal au nombre des formes analogues appartenant à V_d . J'avais déjà trouvé convenable d'envisager des sous-variétés jouissant de cette propriétés, dans le volume III de mon Ouvrage cité dans la Note précédente (p. 277) et je les avais appelées variétés ordinaires. Pour ce qui concerne une caractérisation purement topologique desdites variétés je renvoie aux considérations développées à la page 277 du volume III cité ci-dessus.

La définition actuelle est plus maniable que la précédente parce qu'elle peut être appliquée à toute valeur de k, jusqu'à k=d-1, tandis que la précédente définition ne conduisait pas à identifier les hypersurfaces t.g. aux hypersurfaces ordinaires, à cause de la restriction essentielle k < d-1 du théorème du nº 223 du volume III.

D'un autre côté, le théorème de Hodge que nous avons appliqué dans la Note précédente pour identifier les deux espèces de variétés, ne peut pas en réalité, à cause de la même condition restrictive, amener à la conclusion, lorsque k=d-1; c'est-à-dire qu'on peut avoir des hypersurfaces t.g. dans le sens de l'ancienne définition qui ne sont pas ordinaires; ce qu'il est au contraire nécessaire pour la pleine validité du théorème qui donne la condition nécessaire et suffisante (voir n° 3 de la première Note) pour que l'hypersurface A ait le système adjoint régulier. C'est-à-dire que la condition nécessaire et suffisante pour la régularité de $|\Lambda'|$ est exprimée par la propriété que A soit une hypersurface ordinaire (jusqu'à d=2).

^(*) Séance du 29 février 1960.

^{(&#}x27;) Qui m'a été suggéré par une remarque de M. Marchionna, mon collaborateur du volume III.

⁽²⁾ Comptes rendus, 250, 1960, p. 635.

VOLCANOLOGIE. — Sur l'analyse des émanations volcaniques de l'archipel des Nouvelles-Hébrides. Note de MM. Marcel Chaigneau, Haroun Tazieff et René Fabre.

A l'invitation du Condominium des Nouvelles-Hébrides, une mission volcanologique a amorcé dans cet archipel une étude des appareils actifs susceptibles d'entrer en éruption dangereuse.

Les Nouvelles-Hébrides occupent une situation assez exceptionnelle dans

les chaînes tectono-volcaniques du complexe Pacifique.

Rappelons brièvement que cet océan comporte une large région centrale dont la profondeur, assez uniforme, est d'environ 5 000 m. Cette surface ne comporte ni crêtes montagneuses ni fosses profondes; elle est séismiquement très stable; par contre, elle porte de nombreux volcans (insulaires, sous-marins, guyots), disposés selon des alignements rectilignes d'orientation Ouest-Nord-Ouest; les roches liées à ce volcanisme sont basiques (essentiellement des basaltes à olivine allant souvent jusqu'aux picrites).

Contrastant avec cette vaste région stable, la périphérie du Pacifique, du Nord au Sud en passant par l'Ouest, est composée d'arcs insulaires, disposés en festons à convexité tournée vers le centre de l'océan; ces guirlandes constituent la partie la plus séismiquement et volcaniquement active du globe, tant par la fréquence que par l'intensité de ces manifestations. Les magmas émis par ce volcanisme circum-pacifique (principalement des andésites) sont et plus acides et plus diversifiés que celui du volcanisme intrapacifique.

En outre, les chaînes circum-pacifiques diffèrent des chaînes volcaniques de l'intérieur par d'autres caractéristiques importantes; leur profil est toujours asymétrique, des fonds relativement peu importants se trouvant du côté intérieur, et des fosses étroites et exceptionnellement profondes, séismiquement instables et à importantes anomalies de la gravité, les séparant du domaine océanique subhorizontal.

Les Nouvelles-Hébrides font partie de cette « ceinture de feu »; la séismicité y est très marquée, caractérisée par l'abondance des foyers intermédiaires; le volcanisme y est important, mais la convexité, plus marquée, de l'arc insulaire est tournée vers l'Ouest et la fosse océanique qui lui est associée, au contraire de celles qui bordent les autres arcs du Pacifique (Aléoutiennes, Kuriles, Japon, Mariannes, Philippines, Tonga-Kermadec) ne se trouvent pas du côté Pacifique de l'archipel, mais à l'Ouest de ce dernier, cependant qu'à l'Est, le fond de l'océan remonte à pente douce de 2 à 3 000 m au-dessus des profondeurs normales.

Par cette disposition géographique, les Nouvelles-Hébrides, de même que les Salomon et la Nouvelle-Bretagne, semblent tectoniquement tourner le dos à l'océan Pacifique.

La mission volcanologique demandée par les autorités Néohébridaises a amorcé l'étude des phénomènes volcaniques et séismiques de cet archipel par :

1º La visite des volcans (du Sud au Nord) : Yahue (île de Tanna) Karua et Laïka (sous-marins), Lopevi, Ambrym, Tinakula (groupe de Santa-Cruz, appartenant administrativement aux Salomon Britanniques, mais tectoniquement aux Nouvelles-Hébrides).

2º L'échantillonnage de gaz fumerolliens au volcan d'Ambrym et d'eaux sursaturées de produits volcaniques sur les cratères sous-marins, pour amorcer l'étude de l'évolution des fumerolles.

3º Les observations séismologiques, en collaboration avec M. Cl. Blot, Géophysicien à Nouméa, au volcan Yahue et, à partir de l'île de Mallicollo, du volcan d'Ambrym, effectuées avec des séismographes électromagnétiques verticaux à courte période et enregistreurs photographiques Beaudouin permettant le déroulement à vitesse variable (prêtés par l'Institut de Physique du Globe).

La description du volcan d'Ambrym donnée par Alf. Lacroix (¹) en 1914 demeure parfaitement valable, sauf que l'activité s'est déplacée, après l'éruption de 1950-1951, du cratère Benbow à ceux de Marum et Mbweselu.

Au fond d'un cratère-puits de plus de 300 m de profondeur et apparemment de formation récente, situé à l'extrémité orientale du Marum, deux bouches incandescentes manifestaient, lors de notre visite, une certaine activité typiquement strombolienne. Les gaz analysés ont été prélevés dans un ravin d'érosion à la base Est du cône d'éjecta entourant ce cratère. Il était impossible dans les conditions du moment de tenter une descente pour échantillonner les gaz aux évents incandescents.

Le cône et cratère de Mbweselu, situé immédiatement au Sud de ce puits inactif depuis 1905 (2), (3), (4) montrait, en 1959, une forte activité fumerollienne, tant sur les pentes extérieures qu'à l'intérieur du volcan. Le prélèvement a été effectué sur la paroi, très raide, du cratère, côté Est, à une dizaine de mètres sous la lèvre.

Depuis la fin du siècle dernier, la durée du calme séparant les paroxysmes éruptifs d'Ambrym, a été successivement de 19, 16, 12, 14 et une années. Il semble qu'on puisse considérer que l'actuelle reprise des manifestations stromboliennes (accompagnée de l'intensification des phénomènes fumerolliens) est le début, après huit ans de repos, d'une nouvelle phase d'activité qui culminera en une éruption violente.

Parmi les recherches actuelles, la connaissance exacte de la composition des gaz constitue un des éléments essentiels de la surveillance des volcans (5). Nous avons donc réuni les résultats obtenus à partir des échantillons prélevés aux endroits précisés ci-dessus.

A. Volcan Ambrym. — Les gaz ont été recueillis dans des ampoules, préalablement scellées sous vide, selon la méthode décrite antérieurement (*). Ces ampoules étaient de deux sortes. Les unes contenaient

de l'anhydride phosphorique (à raison de 8 à 10 g pour une capacité voisine de 250 ml), afin d'éviter les interactions favorisées par la vapeur d'eau au cours de la conservation. Les autres, qui étaient destinées à doser la vapeur d'eau, contenaient 12 à 15 g de carbure de calcium finement concassé. Des essais préliminaires ont, en effet, montré que dans ces conditions, la réaction s'effectue selon l'équation $CaC_2 + H_2O = CaO + C_2H_2$. Le volume d'acétylène libéré correspond à un égal volume de vapeur d'eau. Le pourcentage de celle-ci peut donc être déterminé par comparaison avec les gaz fixes (azote + gaz rares) dont la teneur est connue par l'examen des échantillons correspondants, conservés en présence d'anhydride phosphorique.

Ce matériel est plus robuste que les ampoules qui avaient été utilisées à la Grande Soufrière de la Guadeloupe et au mont Pelé (Martinique) et

qui renfermaient des tubes tarés garnis de ponce phosphorique.

Les analyses de gaz ont été effectuées selon la technique de P. Lebeau et A. Damiens et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU I.

	Gaz conservés en présence d'anhydride phosphorique			Gaz conservés en présence de Ca C ₂			Gaz conservés en présence de CaC ₂ (exprimés en gaz anhydres)		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.
SO_2	4,5	3,8	5,2	3,3	1,9	4,8	4,3	3,6	5,4
$CO_2 \dots \dots$	35,9	32,0	46,2	29,4	16,5	41,8	38,0	31,3	46,9
CH ₄	0,7	-		0,4		-	0,5	-	-
CO	0,6	-	-	0,4	_		0,5		-
O_2	12,2	8,6	10,2	9,2	4,7	8,9	11,9	8,9	10,0
$N_2 + g$. rares	46,1	55,6	38,4	34,6	29,6	33,4	44,8	56,2	37,7
H_2O	-	-	-	22,7	47,3	11,1	-	-	_

Résultats exprimés en pour-cent.

Les résultats rassemblés dans ce tableau sont, dans la plupart des cas, des valeurs moyennes calculées en tenant compte de plusieurs analyses. Ainsi, l'ensemble des gaz acides : $SO_2 + CO_2$, de la première colonne, représente 40,4, 40,6 et 40,3. De même, nous avons trouvé pour les compositions procentuelles de l'oxygène : 12,1, 12,4 et 12,2. Il est à noter que ces trois déterminations, aussi bien pour les gaz acides que pour l'oxygène, ont été faites sur trois fractions de volume sensiblement égal dont la somme représente le volume total des gaz contenus dans l'ampoule. On peut donc, de plus, en déduire que la composition du mélange gazeux est constante au fur et à mesure de l'extraction, donc quelle que soit la pression à l'intérieur de l'ampoule. Ceci permet, dans le cas présent, de rejeter l'hypo-

I. Fumerolle de la base du cône actif, sur fracture Est-Ouest (prélèvement du g avril 1959 à 15 h 10 locale).

II. Centre du cratère « lunaire », dit « Nunatak » (prélèvement du 9 avril 1959 à 11 h 30 locale).

III. Paroi intérieure du cratère Mbweselu (prélèvement du 10 avril 1959 à 9 h locale).

thèse d'adsorption de certains constituants sur l'anhydride phosphorique. Tout au moins jusqu'à la pression voisine de 10⁻² mm Hg.

D'autre part, les compositions des gaz conservés en présence de carbure de calcium et exprimées en gaz anhydres présentent peu de variations par rapport à celles des échantillons recueillis sur anhydride phosphorique. Cela confirme des travaux antérieurs qui démontrent l'inertie chimique de l'oxyde de calcium anhydre à l'égard de l'anhydride sulfureux (°) et de l'anhydride carbonique, à la température ordinaire (7), (8).

TABLEAU II.

Echantillon no:

- Volcan Karua. Eau prélevée en surface, sur bouillonnement très actif (11 avril 1959 à 13 h).
- II. Volcan Karua. Eau prélevée à 1 m de profondeur, dans la frange du panache (11 avril 1959 à 13 h).
- III. Volcan Laïka au Sud-Ouest, entre Tongo et Épi. Eau prélevée en surface.
- IV. Eau témoin, prélevée hors des régions volcaniques.

Échantillon nº Odeur pH Résidu à 140°. Chlore. Fluor. SO ₄ Magnésium Dépôt. Couleur du dépôt.	I. Sulfureuse 6,2-6,3 37,18 19,74 2,2 2,777 1,469 95,3 Gris-bleu	II. Inodore 6, 1-6, 2 37, 00 19, 44 2, 2 2, 864 1, 455 50, 0 Chamois	III. Inodore 6,5 36,75 19,31 2,2 2,857 1,262 24,6 Jaune	IV. Inodore 6, 1-6, 2 37, 37 19, 03 2, 2 2, 836 1, 275 17, 7 Jaune	en g/l en mg/l en g/l en mg/l en mg/l
Gaz dissous :	210 2104		0 4 444	0 40,220	
$egin{array}{ll} { m CO}_2 & & & & \\ { m O}_2 & & & & \\ { m N}_2 + { m gaz\ rares}. & & & & \\ { m H}_2 { m S}. & & & & \\ { m Indéterminés}. & & & & \\ \end{array}$	3,71 1,12 10,60 0,11	7,06 2,68 10,41 - 0,33	(*)	2,96 1,66 11,66	en ml/l d'eau " " " " " "
VOLUME TOTAL	15,54	20,18	-	16,28	

^(*) Les gaz dissous n'ont pas été examinés; la fermeture du flacon étant défectueuse.

Les résultats des analyses montrent que ces mélanges gazeux renferment non seulement de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride carbonique, mais aussi, dans un cas, une faible proportion de méthane et d'oxyde de carbone. Les teneurs en anhydride sulfureux et en anhydride carbonique sont différentes selon le lieu de dégagement; cependant, si l'on calcule le rapport SO_2/CO_2 pour chacune des analyses effectuées, on obtient les valeurs suivantes : 0,125, 0,119, 0,113, 0,115, 0,115, 0,115 et 0,115.

Ce rapport est donc sensiblement constant et il ne semble pas possible d'établir une relation simple analogue à partir des autres constituants.

On peut dès lors supposer que si l'anhydride sulfureux et l'anhydride carbonique sont directement émis par le magma, l'oxygène, l'azote et les gaz rares ne sont pas d'origine juvénile. D'autant plus que le dosage des gaz rares, selon la méthode de Moureu et Lepape, a permis de déterminer le rapport : 100×gaz rares/N₂ que nous avons trouvé égal à 1,119, donc très voisin de 1,117 qui est sa valeur correspondant à l'air atmosphérique. Il en est peut-être de même de la vapeur d'eau dont les teneurs sont très variables, car le maximum pour ce composé correspond au prélèvement effectué à une des cotes inférieures du cratère, c'est-à-dire au point de rassemblement des eaux de pluie.

Enfin il est intéressant de signaler que, dans tous les échantillons examinés, nous avons constaté l'absence d'hydrogène sulfuré, d'acide chlorhydrique, d'acide fluorhydrique et d'hydrogène.

B. Volcans sous-marins. — L'activité de quelques-uns de ces volcans, à proximité des Nouvelles-Hébrides, a fait l'objet d'observations de la part de l'un de nous, soit en surface, soit en profondeur par plongées sous-marines (°). Les résultats de certains dosages dans des échantillons d'eaux de mer prélevés dans la zone des panaches de deux d'entre eux, sont rassemblés dans les tableaux II et III, ainsi que ceux qui ont été obtenus à partir d'eau de mer témoin, sur fond calme.

La comparaison entre l'eau témoin et les eaux en contact avec les émanations volcaniques ne fait pas ressortir de différences notables quant aux composés à l'état dissous. Cependant, on constate que les dépôts I et II sont de nature totalement différente :

I	ABLEAU	111.	

	S %.	$\mathrm{Si}\mathrm{O}_2\%.$	Fe %.	Cu %.	Al %.	Matières organiques %.
Dépôt II		61,70	12,25 $29,81$	12,91 traces	4,39 traces	o 63,7

Ces résultats permettent d'attribuer pour la frange du panache et pour le bouillonnement très actif des origines distinctes. Ceci est en accord avec la composition des gaz dissous qui révèle un dégagement plus riche en anhydride carbonique en bordure qu'au centre du cratère où, par contre, on note la présence d'hydrogène sulfuré. Toutefois le volume d'azote en solution correspond sensiblement à celui des eaux de mer de salinités égales à celles des échantillons prélevés (10), (11).

D'autre part, les analyses du dépôt provenant de l'échantillon III répondent sensiblement à la formule du sulfure de fer ${\rm Fe_3S_4}$ contenant environ 4 % d'aluminium.

En conclusion : 1° La configuration tectonique de l'archipel des Nouvelles-Hébrides permet de l'exclure de la ceinture de feu proprement dite du Pacifique pour l'inclure dans la région des guirlandes de l'Indonésie et des Iles Salomon.

- 2º La composition des gaz du volcan d'Ambrym permet de constater, aux divers évents, un rapport SO₂/CO₂ sensiblement constant et celà, quelles que soient les circonstances de prélèvement. Il serait souhaitable que des échantillonnages périodiques puissent être effectués de façon à étudier l'évolution éventuelle de ce paramètre.
- 3º Les matières en suspension dans l'eau de mer surmontant les volcans sous-marins se montrent différentes selon qu'elles sont prélevées dans la large frange du panache (principalement organiques) ou aux endroits d'émissions gazeuses intenses (essentiellement minérales).
- 4º L'ensemble des résultats rassemblés dans cette Note constitue le point de départ d'une étude géochimique et géophysique du volcanisme particulier de cet archipel qu'on peut considérer comme étant de première importance à cause de sa volcanicité et de sa séismicité.
 - (1) A. LACROIX, Comptes rendus, 159, 1914, p. 489.
 - (2) D. MAWSON, Proc. Linn. Soc. N. S. Wales, 1905.
 - (3) E. Aubert de la Rüe, Bulletin Volcanologique, série II, 2, 1937, p. 79-142.
 - (1) G. A. Taylor, Bulletin Volcanologique, série II, 18, 1956, p. 33-37.
 - (5) R. FABRE et M. CHAIGNEAU, Comptes rendus, 247, 1958, p. 15.
 - (6) V. H. VELEY, J. Chem. Soc., 63, 1893, p. 828.
- (7) M. BUCQUET, Mém. Acad., 9, 1780, p. 563; cf. P. PASCAL, Traité de Chimie minérale, 2e éd., I, p. 510.
 - (8) Dr Rohland, Chem. Ztg., 30, 1906, p. 808.
- (°) Les échantillons de roches éruptives prélevées par H. Tazieff, à environ 10 m de profondeur, sur le bord supérieur du cratère de Karua, sont en cours d'étude au Centre National de Volcanologie de Bruxelles, sous la direction de M. le Professeur I. de Magnée.
- (10) N. W. RAKESTRAW et V. M. EMMEL, J. Phys. Chem., 42, 1938, p. 1211-1215, Ind. and Eng. Chem. (Anal. Ed.), 9, 1937, p. 344-346.
 - (11) B. H. HARVEY, The Chemistry and fertility of sea waters, Cambridge, 1955.

(Laboratoire des gaz du C. N. R. S., Paris et Centre de Volcanologie de Belgique, Bruxelles,)

GÉOCHIMIE. — L'énigme du bilan du sodium. La théorie persédimentaire et le bilan du chlore. Note de M. René Perrin.

Résumons l'énigme du bilan du sodium. Les géochimistes admettent couramment que tout le sodium des océans, qui est essentiellement sous forme de Na Cl, provient de l'altération, au cours des âges, des roches plutoniques et des laves. Les analyses des sédiments actuellement visibles sur les continents mettent, d'autre part, en évidence une teneur moyenne en Na nettement plus faible que celle des roches cristallines. La différence entre ces teneurs moyennes permet d'estimer la quantité de sodium qui est libérée par l'altération de 1 km³ de roches cristallines. On calcule ainsi que tout le sodium des mers proviendrait de l'altération d'un volume de roches relativement faible, certainement très inférieur à celui qui a été érodé au cours des périodes géologiques : le bilan du sodium ne boucle pas, à moins d'admettre avec Kuenen l'existence de très grandes masses de sédiments océaniques relativement riches en ce corps, ce qui ne correspond pas à l'opinion de certains sédimentologues.

La théorie persédimentaire, mise en avant par W. Nieuwenkamp, pense expliquer l'énigme en admettant que le sodium a été recyclé, lors du métamorphisme, de la migmatisation et de la granitisation. Ces phénomènes auraient intéressé des sédiments riches en Na Cl, dissous dans l'eau qui les imprégnait, et c'est ce corps qui aurait fourni le Na nécessaire pour la feldspathisation, sans qu'il soit besoin de faire appel à du Na juvénile venant de la profondeur. L'altération ultérieure des nouvelles roches cristallines ainsi formées, livre à son tour du Na à la mer; de nouveaux sédiments riches en Na Cl se déposent, puis sont repris ultérieurement dans un autre cycle métamorphique, leur Na est fixé sous forme de feldspaths, etc. L'hypothèse est séduisante, elle semble résoudre le problème de volume de roches intéressées, car ce volume peut ainsi avoir été très grand.

Mais, si l'on ne se borne pas à raisonner Na, mais qu'on raisonne aussi Cl, on découvre que l'énigme est à la réalité beaucoup plus grande que ne le pensaient les différents auteurs, Clark, Kuenen, en particulier. Il m'apparaît, en effet, que le Na Cl de l'eau de mer a toujours été, au moins en grande partie, sous forme de Na Cl et ne peut ainsi provenir de l'altération des roches.

J'ai émis une théorie expliquant la répartition des corps entre le noyau, l'écorce et l'atmosphère à l'aide d'un gigantesque équilibre : métal-laitiergaz. Cette hypothèse a au moins le mérite d'expliquer tous les faits connus et de ne se heurter à aucune contre-indication. Si on la suit, il est clair que le Cl était à haute température pratiquement tout entier dans l'atmosphère sous forme de K Cl et Na Cl, très subsidiairement Mg Cl₂. Lors du

refroidissement, ces sels se sont dissous dans l'eau, elle-même condensée (1).

Quelle que soit, d'ailleurs, la théorie sur la formation de la terre, il a bien fallu qu'à l'origine le Cl soit fixé dans des composés définis et les plus probables thermodynamiquement sont sans conteste Na Cl et K Cl. Il ne peut donc être question d'attribuer tout le Na Cl de la mer à l'altération des roches ignées. Il devait être présent, en majeure partie tout au moins, dès l'origine : il en est de même du Na Cl occlus dans les sédiments marins. Le fait de penser qu'initialement une partie importante du Cl était sous forme de K Cl ne fait que déplacer partiellement le problème vers le K.

Cette accentuation de l'énigme n'est pas pour gêner W. Nieuwenkamp dans sa théorie persédimentaire. Il écrit « l'hypothèse d'un sodium de migmatisation, congénère et non juvénile, nous ôte toute anxiété au sujet de l'excès des formations sédimentaires observées. En outre, nous pouvons autant que nous le désirons, envisager l'existence de grandes masses de paragneiss et de paragranite. Celles-ci ont tiré du stock océanique une quantité de Na égale à celle qui fut fournie lors de l'altération des roches originelles, ce qui laisse intact le bilan du sodium. Nous voyons ainsi qu'il n'y a pas eu, au cours du temps, d'accroissement de la teneur en sel marin : ce qui est apporté par les rivières est entraîné par les sédiments au cours de leur dépôt. La concentration du sel océanique est réglée de façon telle qu'une valeur aléatoirement trop élevée est ramenée à la valeur normale par une adsorption accrue des particules argileuses et vice versa. La masse totale des sédiments actuels n'est pas corrélative de celle du sel marin ». Il faut rendre hommage à l'ingéniosité et à la grandeur de ces idées.

Mais, tout d'abord, elles se heurtent, à mon sens, à l'observation géologique, qui met souvent en évidence dans les phénomènes de migmatisation et granitisation des apports « juvéniles » de Na indiscutables; ces apports ont été envisagés depuis fort longtemps par les grands auteurs, sous des mécanismes divers : les colonnes filtrantes de P. Termier, l'ichor de Sederholm, etc.; l'hypothèse persédimentaire ne peut donc fournir qu'une explication partielle. Les épanchements de laves apportent d'ailleurs également du Na en surface.

Mais l'hypothèse persédimentaire se heurte, en outre, au bilan du chlore; la fixation du Na contenu dans Na Cl sous forme de composés silicatés, feldspaths en particulier, suppose l'expulsion parallèle de Cl ou H Cl. C'est là, sans doute comme me l'a fait remarquer le Professeur Rodgers, l'origine du H Cl exhalé par certains volcans.

Si l'on admet avec ladite théorie que le Na Cl est à l'origine d'une part non négligeable du Na de la très grande épaisseur de terrains formés à partir d'anciens sédiments : séries métamorphiques, migmatites, granites, on est conduit à envisager de la sorte une libération totale de Cl extraordinairement élevée. Que serait devenu ce chlore? Quelle que soit la forme sous laquelle il se serait fixé à nouveau, K Cl, Na Cl, Mg Cl₂, on aboutit à des quantités absolument hors de proportion avec le Cl des océans et celui qui peut exister dans les sédiments marins.

Il est donc impensable que Na Cl soit la source d'une part relativement importante du Na des roches cristallines visibles ou extrapolables, comme le voudrait la théorie persédimentaire.

L'énigme du bilan du Na demeure sous la forme accentuée que j'ai mise ci-dessus en évidence.

Sa solution résulte peut-être de la superposition d'une série de raisons que j'indique sommairement.

- 1. Il est possible, et c'est là peut-être, à mon sens, la raison principale, et la plus probable, que la composition de la partie superficielle de l'écorce primitive ait été moins riche en Na que les roches plutoniques ou les laves que nous observons maintenant : nous ne pouvons trouver nulle part un terrain témoin de cette écorce initiale. La teneur moyenne actuelle serait issue en grande partie d'un apport juvénile.
- 2. Les sédiments visibles ou qui ont été métamorphisés, ne sont pas résultés de la seule altération des roches plutoniques et laves, mais également de celle d'autres sédiments plus anciens non ou peu métamorphiques déjà eux-mêmes pauvres en Na, toutes roches relativement superficielles, et donc altérées par priorité. Il ne faut pas additionner les pertes.
- 3. Selon une remarque que m'a faite P. Laffitte, les analyses faites sur les sédiments et qui indiquent de faibles teneurs en Na, portent essentiellement sur des prélèvements superficiels altérés. Elles peuvent ne pas correspondre exactement à celle des sédiments intacts, car la mobilité du Na, facilement entraîné par les circulations d'eau, est grande.
- 4. L'observation géologique montre qu'il n'y a pas uniquement des apports de Na juvéniles, mais bien également des départs du Na, sans doute vers la profondeur, par échange avec le K spécialement. C'est le cas, dans des faits de granitisation, de laves basiques en particulier, phénomène assez fréquemment observable. On connaît également la fréquence des séquences : diorite, granodiorite-granite; elle suppose un départ de Na, dans l'ensemble, car en moyenne, le nombre des molécules de Na contenues dans 1 m³ de roches est plus faible dans le granite.
- 5. On pourrait admettre avec Kuenen que des quantités importantes de ce corps sont enfouies dans de grandes masses de sédiments océaniques restés intacts dans les grandes profondeurs; mais il ne faut alors tenir compte, toujours en vertu du bilan du chlore, que de celui qui est sous des formes autres que Na Cl, les prélèvements qui ont pu être opérés en prouvent effectivement l'existence : ce dernier peut, lui, être valablement considéré comme recyclé, en cas de métamorphisme ou granitisation ultérieure.

Le problème est d'importance, car il peut conduire indirectement à des données nouvelles sur la composition de l'écorce primitive, mais il n'est point aisé à résoudre.

(¹) Des expériences seules, à mon avis, pourraient donner une indication sur la répartition entre NaCl et KCl; encore ne seraient-elles pas démonstratives, car cette répartition dépend des teneurs respectives en Na et K dans la scorie initiale, teneurs qu'on ignore.

ENDOCRINGLOGIE. — Étude histologique de greffes hypophysaires manifestant une activité gonadotrope. Note de M. Marc Herlant, M^{me} Andrée Colonge et M. Robert Courrier.

Chez le Rat mâle, des greffes hypophysaires qui manifestent une activité gonadotrope presque normale pendant de longs mois, montrent histologiquement la persistance de quelques cellules gonadotropes pauvres en granulations et l'hyperplasie massive des cellules de lactation, surtout évidente lorsque la greffe est pratiquée sous la capsule rénale.

Les auteurs qui ont effectué la greffe d'hypophyse antérieure en différents endroits de l'organisme ont abouti à des opinions très divergentes quant à l'activité de semblables greffes éloignées de l'hypothalamus.

Suivant Everett (¹), (²), l'hypophyse greffée chez la Ratte perd ses activités gonadotropes, corticotrope et thyréotrope, mais elle conserve son activité lutéotrophe; celle-ci est même beaucoup plus forte que normalement, comme si l'hypothalamus exerçait une influence inhibitrice sur cette fonction de la glande [Alloiteau (³)]. Les résultats obtenus par Everett ont été confirmés histologiquement par Sanders et Rennels (⁴) qui ont constaté, dans de tels greffons, la persistance de cellules de lactation hypertrophiées, cellules qui élaborent la prolactine lutéotrophe.

A l'instigation de l'un d'entre nous, l'étude de greffes hypophysaires de longue durée a été reprise chez le Rat mâle. Ces expériences poursuivies depuis plusieurs années ont démontré, dans un nombre de cas appréciable, que l'activité gonadotrope de ces greffons est voisine de la normale, même à longue échéance. Chez ces animaux, le cortex surrénalien est involué, la thyroïde ne manifeste qu'une légère stimulation, mais la spermatogénèse apparaît normale et les vésicules séminales sont bien développées [(5) à (9)].

L'étude histologique de ces greffons méritait évidemment une analyse

approfondie. Son exposé fait l'objet de la présente Note.

Rappelons brièvement les conditions expérimentales qui ont présidé à l'accomplissement de ces greffes. Il s'agit de syngénésio-greffes, c'est-à-dire que les hypophyses, prélevées sur des mâles adultes, sont transplantées chez des frères de la même portée qui ont subi l'hypophysectomie. Dans une première série d'expériences, le greffon est placé sous le pont tissulaire réunissant les deux lobes thyroïdiens; dans un deuxième groupe d'expériences, il est inséré sous la capsule rénale. La survie a varié entre 6 mois et demi et 25 mois. Au cours de l'autopsie, on a prélevé en bloc la trachée avec la thyroïde, ou le rein porteur de la greffe. Ces organes ont été fixés dans le Bouin-Hollande sublimé. La selle turcique a fait systématiquement l'objet de coupes sériées. L'ensemble des méthodes de coloration applicables à l'étude de l'hypophyse a été mis en œuvre : Cleveland-Wolfe, PAS-orange G, aldéhyde-fuchsine, bleu Alcian, bleu de toluidine, etc.

L'étude a non seulement porté sur les 12 greffons qui avaient manifesté une activité gonadotrope, mais également sur ceux qui étaient inactifs.

Le problème qui se posait pour nous était de vérifier si la structure des greffons confirmait histologiquement l'activité gonadotrope manifestée par certains d'entre eux.

A l'heure actuelle, il est aisé d'identifier, dans une glande pituitaire normale, les éléments qui sécrètent les gonadotrophines; et même chez le Rat, on peut différencier l'une de l'autre les deux catégories cellulaires qui élaborent chacune des hormones gonadotropes. Nous nous sommes donc efforcés d'appliquer à l'étude des greffons les méthodes qui permettent de mettre ces éléments en évidence.

Nos efforts n'ont été que partiellement couronnés de succès. Il convient cependant de faire une distinction entre les greffons juxta-thyroïdiens et ceux qui ont été placés sous la capsule rénale.

1. A première vue, les greffons juxta-thyroïdiens semblent uniquement constitués de cellules indifférenciées. A grand-peine, nous avons réussi à identifier quelques rares cellules basophiles fortement dégranulées. Les greffons actifs se distinguent cependant des greffons non fonctionnels. Ils sont plus richement irrigués; les phénomènes de sclérose y apparaissent plus discrets; leur structure trabéculaire demeure mieux conservée. Ils se caractérisent en outre par la taille plus grande de leurs cellules. Nombre d'entre elles possèdent un ergastoplasme bien développé. Au bleu de toluidine, leur cytoplasme apparaît couvert de nuages basophiles qui disparaissent sous l'influence de la ribonucléase. Apparemment, ces cellules riches en ribonucléines ne correspondent cependant pas à des éléments gonadotropes, car dans un des greffons, nous avons constaté que la présence de ces inclusions coïncidait avec celle d'un fin semis de granulations acidophiles comparable à celui qu'on observe dans les cellules de lactation en activité sécrétrice.

L'aspect du noyau offre également des différences frappantes. Dans les greffons inactifs, la chromatine des noyaux a tendance à se condenser en gros blocs comparables à ceux qu'on observe dans les stades initiaux de la pycnose. Ces images sont rares dans les greffons fonctionnels, leurs cellules possèdent le plus souvent un noyau turgescent dont la chromatine apparaît finement pulvérulente et leur nucléole est fréquemment visible. De plus, nous avons relevé dans ces greffons la présence de quelques mitoses.

2. Les trois greffons juxta-rénaux, soumis à l'analyse histologique, ont été prélevés 18 ou 19 mois après leur insertion. Les animaux, qui en étaient porteurs, possédaient tous trois des testicules de volume normal en pleine activité spermatogénétique, et leurs vésicules séminales étaient très développées. Leurs surrénales étaient, par contre, tout aussi involuées que chez les rats du premier groupe d'expérience, et leur thyroïde ne manifestait que des signes discrets de stimulation. Ajoutons que leur selle turcique ne contenait pas de reliquat hypophysaire.

Ces greffons offrent l'image d'un tissu glandulaire nettement plus actif que les précédents. Ils forment une masse tissulaire importante dont le volume semble excéder celui d'une glande pituitaire normale; leur congestion est intense et ils apparaissent formés de boyaux cellulaires épais. Cependant, comme les greffons juxta-thyroïdiens, ils ne contiennent apparemment aucune cellule acidophile classique; les cellules basophiles y sont très peu abondantes, elles apparaissent pauvres en matériel granuleux; mais, fait remarquable, certaines d'entre elles sont vacuolisées et se présentent comme des cellules de castration. Ces greffons manifestent une particularité frappante : ils se caractérisent par la prédominance massive de cellules de lactation hypertrophiées, montrant tous les signes d'une activité sécrétoire intense. Une technique mise au point par l'un de nous (10) permet aisément d'identifier ces éléments, si bien que leur nature ne laisse place à aucun doute. Ces cellules présentent fréquemment le même aspect que celui qu'elles offrent dans l'hypophyse d'une femelle gravide ou en lactation; elles sont, le plus souvent, partiellement dégranulées et riches en ribonucléines. L'hyperplasie des cellules de lactation dans les greffons hypophysaires juxta-rénaux, déjà signalée par Sanders et Rennels, n'est donc pas propre à la femelle, elle se manifeste également chez le mâle. Il est même vraisemblable que les cellules, contenant des ribonucléines que nous avons observées dans les greffons juxta-thyroïdiens, correspondent en réalité à des cellules de lactation complètement dégranulées. La persistance de quelques granulations érythrosinophiles dans une de ces greffes appuie cette hypothèse.

Tentons à présent de saisir la signification fonctionnelle de ces images histologiques. A première vue, il semble surprenant que, dans des greffons qui exercent sur le testicule une stimulation apparemment normale, les cellules gonadotropes soient si rares et qu'il soit si difficile de les mettre en évidence. Celles qu'on parvient à identifier ne contiennent en effet qu'un semis très discret de granulations. Mais la présence de granulations ne constitue pas nécessairement un critère d'activité sécrétoire, bien au contraire, des cellules hypophysaires qui fonctionnent intensément peuvent apparaître complètement dégranulées. Il existe cependant des critères plus précis d'une hyperactivité des cellules gonadotropes, ils nous sont livrés par l'étude des greffons juxta-rénaux. Ces derniers contiennent des éléments gonadotropes vacuolaires qui se présentent comme des cellules de castration. Or, de tels éléments sont indubitablement des cellules actives. Une constatation effectuée chez un animal porteur d'une greffe juxta-thyroïdienne l'illustre fort bien. Chez ce rat, la greffe elle-même pouvait être considérée comme un échec, le greffon était en voie d'involution fibreuse; mais il persistait au niveau de la selle turcique un fragment hypophysaire important, auquel on pouvait attribuer, à juste titre, le maintien de l'activité testiculaire qui était normale.

Or, ce fragment hypophysaire, bien que complètement séparé de

l'hypothalamus par une cicatrice fibreuse, était bourré de cellules de castration.

La prédominance massive de cellules de lactation dans les greffons juxta-rénaux est plus difficile à interpréter. Chez la femelle, comme l'a montré Everett, l'hypersécrétion de lutéotrophine que traduit cette image est aisément contròlable grâce à des tests appropriés; mais chez le mâle, sa signification paraît, à première vue, obscure. Cependant suivant Ségaloff, Steelman et Flores (14), la prolactine renforce l'action de la gonadotrophine LH. Il est, dès lors, possible que le maintien de l'activité testiculaire, observé chez les animaux greffés, ne soit pas uniquement attribuable à la persistance de cellules gonadotropes et qu'elle résulte de l'effet synergique exercé par la prolactine sécrétée en excès au niveau du greffon. Il s'agit là d'une hypothèse.

- (1) J. W. EVERETT, Endocrinol., 54, 1954, p. 685.
- (2) J. W. EVERETT, Endocrinol., 58, 1956, p. 786.
- (3) J. J. Alloiteau, Comptes rendus, 247, 1958, p. 1047.
- (i) A. E. Sanders et E. G. Rennels, Z. Zellforch., 49, 1959, p. 263. Pour ces auteurs, chez le mâle hypophysectomisé et porteur d'une greffe hypophysaire dans le rein, le testicule et les annexes ont le même poids que chez le mâle hypophysectomisé sans greffe.
 - (5) R. Courrier, Archives de Biologie, 67, 1956, p. 461.
 - (1) R. Courrier, Acta Physiol. Pharmacol. neerland., 6, 1957, p. 641.
 - (7) R. Courrier, Rev. Suisse de Zool., 64, 1957, p. 589.
 - (') R. Courrier et A. Colonge, Comptes rendus, 245, 1957, p. 388.
 - (') R. Courrier et A. Colonge, Comptes rendus, 249, 1959, p. 2449.
 - (10) M. HERLANT et J. M. PASTEELS, Comptes rendus, 249, 1959, p. 2625.
 - (11) A. SEGALOFF, S. STEELMAN et A. FLORES, Endocrinol., 59, 1956, p. 233.

(Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France; Histologie, Faculté de Médecine, Bruxelles.) CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — Nouvelles observations sur la structure des parois mégasporales de Selaginella myosurus (Sow.) Alston. Note (*) de M. Pierre Martens.

Nouvelles précisions sur la structure microscopique orientée, trouvée dans l'exospore mégasporale d'une Sélaginelle et décrite dans une Note précédente.

Dans une Note précédente (¹), nous avons fait connaître la structure très particulière, décelée au sein de l'exospore mégasporale d'une Sélaginelle, S. myosurus (Sow.) Alston. Les microphotographies accompagnant cette Note montraient, dans cette couche de la paroi cellulaire, une structure orientée, constituée par des séries de stries rectilignes et parallèles, les séries étant disposées obliquement par rapport au rayon sporal, et les stries elles-mêmes étant formées d'une suite linéaire de « points » ou « granules » très proches. De nouvelles observations permettent d'ajouter, à nos premières données, les précisions suivantes. On se reportera, pour les suivre, aux documents photographiques de la première Note.

1º Dans une section microtomique, colorée à la safranine et convenablement dissérenciée, la structure orientée n'est bien visible que dans les couches moyennes subérisées de l'exospore ayant retenu la safranine; c'est le cas de nos figures 1 et 2. On pouvait donc penser qu'elle était liée à la subérisation. Cette supposition doit cependant être écartée. En effet, sur des coupes identiquement colorées mais non dissérenciées et où, en conséquence, la safranine teinte l'exospore dans toute son épaisseur (fig. 3 ou 5), c'est bien au-delà de ces couches moyennes que la structure orientée se retrouve, tant du côté externe que du côté interne. Elle est donc mise en bonne évidence par ce colorant, mais ne correspond pas à une localisation de subérine dans une couche exosporale déterminée.

2º L'exécution de coupes colorées de même mais acétolysées, impliquant la dissolution plus ou moins complète de tout élément cellulosique, laisse aussi cette structure orientée pratiquement inchangée; celle-ci se révèle même sur de menus fragments ou sur des lambeaux assez minces pour n'avoir retenu aucune coloration.

3º Observée en lumière polarisée, l'exospore ne décèle aucune anisotropie, et il en est de même de la mésospore et de la périspore. L'endospore, par contre, se révèle hautement anisotrope.

4º Si la coque exosporale est rompue, normalement à sa surface, et observée dans son épaisseur au niveau de la cassure, à faible grossissement, à l'aide d'un objectif « Ultropak » (voire au simple binoculaire stéréoscopique), les polyèdres décrits plus haut s'y dessinent, délimités radialement par de belles irisations multicolores; celles-ci sont évidemment dues aux obliquités diverses des multiples plaquettes granulaires parallèles, qui diffractent les rayons lumineux.

5º Dans des sections minces, normales à la paroi sporale, comme celle de la figure 1 ou 2 de notre Note précédente, la grosseur des « perles » et l'espacement des stries parallèles qu'elles réalisent sont plus accentués à la limite externe de la couche subérisée de l'exospore (zone c). Ils diminuent insensiblement en se rapprochant de la cavité sporale (zone d). Il y a donc un gradient, allant d'une structure plus « grossière » et mieux visible, à une structure de plus en plus fine et à la limite de la discernabilité optique. A la limite interne de la zone d et donc à proximité de la mésospore, toute orientation disparaît et fait place à une granulation homogène et plus grossière (fig. 1, zones e-f). Cette transition nous porte à croire que les éléments de cette structure membranaire seraient originellement privés d'orientation et que l'apparition de celle-ci coïncide avec l'accroissement centrifuge et l'extension de la paroi sporale, en même temps qu'avec l'accroissement et l'écart de ses éléments discontinus.

6º Enfin, dans la couche exosporale extérieure à la couche subérisée (fig. 1 de la Note précédente, zone b), la structure est aussi plus fine, peu visible après différenciation, et les orientations granulaires, quoique incontestables, y sont beaucoup moins régulières.

7º Tant par son architecture générale que par la structure fine des diverses couches de sa paroi, la membrane cellulaire de la *microspore* de S. myosurus diffère profondément de celle de la mégaspore.

(*) Séance du 22 février 1960.

(1) Comptes rendus, 250, 1960, p. 1599.

(Département cytologique et botanique, Institut Carnoy, Louvain, Belgique.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — Sur une propriété remarquable du système de Bourbaki. Note (*) de M. MARCEL GUILLAUME, transmise par M. Maurice Fréchet.

Les résultats qui suivent concernent le système de Bourbaki, tel qu'il est exposé dans le chapitre I de son livre de *Théorie des ensembles* (¹). La terminologie et les notations sont celles de cet Ouvrage; cependant, le mot de « théorie » désignera toujours une théorie égalitaire dénuée de signes substantifiques, et donc, en particulier, de constantes. Cette restriction n'amène aucune véritable perte de généralité.

Un $(pr\acute{e})mod\grave{e}le\ M=(D,\,t,\,(R_n^\lambda))$ d'une théorie $\mathfrak F$ se composera : 1° d'un domaine d'objets D non vide; 2° d'une application t de $\mathbf P(D)$ dans D, telle que tA est membre de A lorsque A comporte au moins un objet; 3° pour tout entier n, et chaque signe relationnel r_λ^n de $\mathfrak F$, de poids n et distinct du signe =, d'une partie R_n^λ de D^n .

La notion d'assignation à laquelle on se réfère dans la suite est la notion classique, due à Tarski (2), le procédé de calcul de la valeur assignée à un terme par une assignation donnée étant celui de la notion de modèle de première espèce de Günter Asser (3).

Théorème 1. — A tout terme où ne figure aucune lettre, toute assignation relative à un modèle donné assigne pour valeur un objet ne dépendant que de ce terme et de ce modèle.

Un tel terme sera donc appelé un nom (de cet objet).

La valeur assignée par une assignation à une relation $r_{\lambda}^{n}T_{1}...T_{n}$ sera ϱ ou f selon que le n-uple $(a_{1}, ..., a_{n})$ des objets assignés pour valeurs respectivement aux termes $T_{1}, ..., T_{n}$ par cette assignation est ou n'est pas dans la classe R_{n}^{h} correspondant au signe relationnel r_{λ}^{n} ; sous ce rapport, la classe diagonale Δ des couples d'objets (a, a) dont les deux membres sont égaux sera regardée comme correspondant au signe =.

Le calcul de la valeur assignée à une relation comportant des signes 7 et V par une assignation donnée se faisant à partir de là de la façon classique, on dira qu'une relation est valide dans un prémodèle, ou que celui-ci en est un modèle, si toute assignation relative à ce modèle assigne à cette relation la valeur V. On dira d'un modèle de tous les axiomes d'une théorie qu'il est un modèle de cette théorie; il est bien connu qu'il est alors un modèle de tous les théorèmes de cette théorie. Si l'on considère que les

axiomes non spécifiques d'une théorie sont ceux que fournissent les schémas S 1 à S 7, on a le

Théorème 2. — Tout (pré)modèle d'une théorie & dénuée d'axiomes spécifiques est un modèle de E.

Une relation d'une telle théorie sera dite universellement valide si elle est valide dans tout modèle de cette théorie. En développant dans les détails l'idée d'une esquisse de Wang (4), on aboutit au

Théorème 3. — Pour qu'une relation d'une théorie dénuée d'axiomes spécifiques soit universellement valide, il suffit et il faut qu'elle en soit un théorème.

Or, il est facile de construire un modèle d'une théorie de ce genre, dans lequel la relation = xy n'est pas valide. On a donc directement le

Théorème 4. — Toute théorie dénuée d'axiomes spécifiques est noncontradictoire et complète relativement à la notion de modèle précédente.

Ce résultat est intimement relié aux suivants, dont l'importance est plus grande encore. A partir de tout modèle M, il est possible de définir un autre modèle M, en prenant, d'abord, pour domaine d'objets D de M la classe des objets du domaine D de M ayant un nom dans une théorie dont M est un modèle; en prenant, ensuite, pour classes $\tilde{\mathbf{R}}_n^{\lambda}$ de $\tilde{\mathbf{M}}$ les classes $R_n^{\gamma} \cap \tilde{D}^n$ correspondentes; et en définissant, enfin, \tilde{t} (A $\cap \tilde{D}$) comme devant être tA pour toute classe A utile contenue dans D. Il va de soi qu'un lemme garantit la non-ambiguïté de cette dernière définition.

Quel que soit le modèle M dont on part ainsi, on a de la sorte les

Théorème 5. — Pour qu'une relation soit valide dans M, il faut et il suffit qu'elle le soit dans M; et

Théorème 6. — Tout « nom » désigne le même objet relativement à M que relativement à M.

Ainsi, le modèle distingué M a quelque chose de minimal, puisqu'on a $ilde{ ilde{ ext{M}}} = ilde{ ext{M}},$ et tout se passe comme si toute théorie du système de Bourbaki ne parlait que des objets pour lesquels elle dispose de noms. Ce corollaire des résultats précédents ne doit pas être considéré comme inattendu, puisqu'il rejoint, sous une forme sémantique et plus précise, un énoncé analogue atteint par une voie toute syntactique par I. L. Novak (5) pour des théories comportant des quantificateurs primitifs; l'un et l'autre entraînent aussitôt le théorème de Löwenheim-Skolem pour les théories auxquelles ils se rapportent.

^(*) Séance du 29 février 1960.

(1) N. Bourbaki, Éléments de Mathématique, Livre 1, Théorie des Ensembles, chap. I et II, Actualités scientifiques et industrielles, nº 1212, Hermann, Paris, 1954.

(2) A. Tarski, Studia philosophica, 1, 1936, p. 261-405.

(3) G. Asser, Z. Math. Logik u. Grundlagen Math., 3, 1957, p. 30-68. Les procédés de calcul relatifs aux notions de modèle de seconde et de troisième espèce ne conviente de la constitution de modèle de seconde et de troisième espèce ne conviente de la constitution de modèle de seconde et de troisième espèce ne conviente de la constitution de modèle de seconde et de troisième espèce ne conviente de la constitution de modèle de seconde et de troisième espèce ne conviente de la constitution de modèle de seconde et de troisième espèce ne conviente de la constitution de modèle de seconde et de troisième espèce ne conviente de la constitution de modèle de seconde et de troisième espèce ne conviente de la constitution de modèle de seconde et de troisième espèce ne conviente de la constitution de modèle de seconde et de troisième espèce ne conviente de la constitution de modèle de seconde et de troisième espèce ne conviente de la constitution de modèle de seconde et de troisième espèce ne conviente de la constitution de modèle de seconde et de troisième espèce ne conviente de la constitution de la constitution de la constitution de modèle de seconde et de troisième espèce ne conviente de la constitution de la

draient d'ailleurs pas pour les raisonnements tenus ici, en raison de l'emploi du schéma S 7.

(*) H. Wang, On denumerable bases of formal systems. In Mathematical interpretations of Formal Systems, Studies in Logic, North-Holland, Amsterdam, 1955.

(5) I. L. Novak, Fund. Math., 37, 1950, p. 87-110.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur le dual d'un groupe de Lie. Note (*) de MM. Pierre Bernat et Jacques Dixmier, présentée par M. Gaston Julia.

Soit G un groupe de Lie connexe. On étudie les rapports entre la convergence des représentations unitaires irréductibles de G et celle des caractères infinitésimaux de ces représentations.

Soient G un groupe localement compact, \hat{G} le dual de G, c'est-à-dire l'ensemble des classes de représentations unitaires continues irréductibles de G. L'ensemble \hat{G} est muni d'une topologie naturelle définie, par exemple (¹), par la convergence compacte des fonctions de type positif sur G, mais aussi par d'autres procédés (²), (³). Supposons désormais que G soit un groupe de Lie connexe. Soient \mathfrak{g} son algèbre de Lie, \mathfrak{U} l'algèbre enveloppante de \mathfrak{g} , \mathfrak{J} le centre de \mathfrak{U} . Pour toute $\pi \in \hat{G}$ et tout $a \in \mathfrak{J}$, l'opérateur $\pi(a)$ est un opérateur scalaire $\chi_a(\pi)$. \mathfrak{I} , et l'application $a \to \chi_a(\pi)$ ($a \in \mathfrak{J}$) est le « caractère infinitésimal » de π .

Théorème 1. — Soit $a \in \mathcal{J}$, La fonction complexe $\pi \to \chi_n(\pi)$ est continue sur \hat{G} .

Soient $\pi_0, \pi_1, \pi_2, \ldots \in \hat{G}$ avec $\pi_i \to \pi_0$. Soient V un voisinage ouvert relativement compact de l'élément neutre e de G, $\xi_0 \neq o$ un vecteur indéfiniment différentiable de l'espace de π_0 . Pour $s \in G$, posons φ_0 $(s) = (\pi_0 (s) \xi_0 | \xi_0)$. D'après $(^2)$ (th. 1.5), il existe, pour tout n, un ξ_n dans l'espace H_n de π_n tel que, posant φ_n $(s) = (\pi_n (s) \xi_n | \xi_n)$, φ_n tende vers φ_0 uniformément sur V. Comme les vecteurs indéfiniment différentiables pour π_n sont partout denses dans H_n , on peut imposer à ξ_n d'être indéfiniment différentiable pour π_n . Alors, φ_0 et φ_n sont indéfiniment différentiables. Soit D l'opérateur différentiel invariant à gauche et à droite sur G défini par a' (i). La fonction vectorielle $s \to \pi_n$ $(s) \xi_n$ sur G est telle que

 $D\left(\pi_n(s)\,\xi_n\right) = \pi_n(s)\,\pi_n(a)\,\xi_n\left(s\right) \qquad :\chi_n(\pi_n)\,\pi_n(s)\,\xi_n, \qquad \text{d'où} \qquad D\phi_{n-s}\chi_n(\pi_n)\,\phi_n.$

De même, D $\varphi_0 = \chi_a(\pi_0) \varphi_0$. Or D φ_n tend vers D φ_0 au sens des distributions sur V. On a $\varphi_0(e) = (\xi_0 | \xi_0) \neq o$. Donc il existe une fonction indéfiniment différentiable f à support compact sur V telle que $\int \varphi_0(s) f(s) ds \neq o$. Alors $\int \chi_a(\pi_n) \varphi_n(s) f(s) ds \rightarrow \int \chi_a(\pi_0) \varphi_0(s) f(s) ds$, et $\int \varphi_n(s) f(s) ds \rightarrow \int \varphi_0(s) f(s) ds \neq o$, d'où $\chi_a(\pi_n) \rightarrow \chi_a(\pi_0)$. Ceci prouve le théorème puisque, G étant séparable, la topologie de \hat{G} admet une base dénombrable [(3), cor, du th. 3.2].

Un $a \in \mathbb{B}$ est dit classifiant si tout caractère hermitien de \mathbb{B} non nul en a est le caractère infinitésimal d'une $\pi \in \hat{\mathbb{G}}$ est d'une seule (6). Les

éléments classifiants forment évidemment un idéal I de 3. Soit Λ l'ensemble des caractères hermitiens de 3 non identiquement nuls sur I. Tout $\chi \in \Lambda$ est le caractère d'une $\pi_{\chi} \in \hat{G}$ et d'une seule. Soit $U \subset \hat{G}$ l'ensemble des π_{χ} quand χ parcourt Λ .

Théorème 2. — U est une partie ouverte localement compacte de Ĝ.

Pour tout $a \in I$, soit U_a l'ensemble ouvert (th. 1) des $\pi \in \hat{G}$ tels que $\chi_a(\pi) \neq 0$. Alors U est la réunion des U_a pour $a \in I$, donc est ouvert. D'autre part, les fonctions $\pi \to \chi_a(\pi)$, pour $a \in 3$, séparent les points de U. A nouveau d'après le théorème 1, U est séparé. Or, U est le spectre d'une C*-algèbre [(7), lemme 4.1], donc la séparation de U entraîne sa locale compacité [(7), p. 235].

Théorème 3. — Supposons G nilpotent simplement connexe. Alors U est partout dense dans Ĝ.

Soient A la C*-algèbre de G et π la représentation régulière gauche de G. D'après (°) (th. 4), il existe un espace localement compact Ω , une mesure positive μ sur Ω , et, pour tout $\zeta \in \Omega$, une $\pi'_{\zeta} \in \hat{G}$ dont le caractère appartient à Λ , tels que $\pi = \int_{\Omega}^{\cdot \oplus} \pi'_{\zeta} d\mu (\zeta)$, où π'_{ζ} est la somme directe de plusieurs copies de π_{ζ} . Alors le noyau N de π dans A contient l'intersection des noyaux des π_{ζ} dans A. Mais, comme G est nilpotent, $N = \{o\}$ [(*), lemme 3.6]. Donc l'ensemble des π_{ζ} , et a fortiori U, sont partout denses dans \hat{G} .

- (*) Séance du 29 février 1960.
- (1) R. Godement, Trans. Amer. Math. Soc., 63, 1948, p. 1-84.
- (2) J. M. G. Fell, The dual spaces of C*-algebras, à paraître aux Trans, Amer. Math. Soc.
- () J. M. G. Fell, C*-algebras with smooth dual, à paraître à l'Illinois J. Math.
- (†) F. Bruhat, Bull. Soc. math. Fr., 84, 1956, en particulier p. 108-109; rappelons que $a \rightarrow a'$ est un automorphisme de 3.
 - (5) Cf. (4), formule (2.5).
- (6) J. DIXMIER, Bull. Soc. math. Fr., 85, 1957, p. 325-388, déf. 4; toutefois, on considère ici que o est classifiant.
 - (7) I. KAPLANSKY, Trans. Amer. Math. Soc., 70, 1951, p. 219-255.
 - (8) O. TAKENOUCHI, Math. J. Okayama Univ., 4, 1955, p. 143-173.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Représentations intégrales des fonctions de plusieurs variables complexes. Note de M. François Norguet, présentée par M. Paul Montel.

On montre dans cette Note que les formules intégrales de A. Weil (¹) et de E. Martinelli (²) sont des conséquences de la formule de Cauchy-Fantappiè, utilisée par J. Leray (³).

1. Soient X un domaine dans un espace affin complexe E de dimension complexe n; Ξ l'espace vectoriel complexe (de dimension complexe n+1) des fonctions linéaires (à valeurs complexes) dans E; Ξ^* l'espace projectif complexe quotient de Ξ — $\{o\}$ par le groupe des homothéties non nulles de Ξ ; π la projection canonique de Ξ — $\{o\}$ sur Ξ^* . On désignera par $(x_i)_{1 \le i \le n}$ [resp. $(\xi_i)_{0 \le i \le n}$] des coordonnées dans E (resp. Ξ), telles que la valeur prise par la fonction linéaire ξ au point x soit

$$\xi.x = \xi_0 + \sum_{1 \le i \le n} \xi_i x_i.$$

Soient

$$\omega(x) = \bigwedge_{1 \le i \le n} dx_i, \qquad \omega'(\xi) = \sum_{1 \le k \le n} (-1)^{k-1} \xi_k \bigwedge_{1 \le i \le n} d\xi_i;$$

ainsi $(\xi, y)^{-n}$ $\omega'(\xi)$ est, pour tout $y \in X$, une forme différentielle dans ξ , image réciproque par π d'une forme différentielle holomorphe dans Ξ^* .

2. La diagonale du produit $X \times X$ étant désignée par Δ , soit $(\psi^{\alpha})_{1 \leq \alpha \leq r}$, $1 \leq r \leq n$, une famille d'applications continues et dérivables de $X \times X - \Delta$ dans Ξ ; on supposera que, pour tout $(x, y) \in X \times X - \Delta$, la famille de vecteurs $(\psi^{\alpha}(x, y))_{1 \leq \alpha \leq r}$ est libre sur le corps des nombres réels, et que $\psi^{\alpha}(x, y) \cdot x = 0$ pour $1 \leq \alpha \leq r$; on désignera par $(\psi^{\alpha}_{j})_{0 \leq j \leq n}$ les coordonnées du vecteur ψ^{α} . Soit t(x, y) l'ensemble engendré par les vecteurs $\xi(x, y) = \sum_{1 \leq \alpha \leq r} \lambda_{\alpha} \psi^{\alpha}(x, y)$ lorsque λ_{α} varie en vérifiant $\lambda_{\alpha} \geq 0$,

 $\sum_{1 \leq \alpha \leq r} \lambda_{\alpha} = 1$; soit T (y) la partie de $\Xi \times X$ engendrée par $t(x, y) \times \{x\}$ lorsque x décrit $X \longrightarrow \{y\}$; la restriction p(y) à T (y) de la projection canonique de $\Xi \times X$ sur X est une fibration par des simplexes de dimension réelle $r \longrightarrow 1$.

Théorème 1. — La composante homogène, de degré 2 n — r, de la forme différentielle obtenue en intégrant le noyau $(\xi,y)^{-n}$ ω' (ξ) \wedge $\omega(x)$ de la formule de Cauchy-Fantappiè sur les fibres de p(y), est égale à

$$\Pi = \int_{\hat{\tau}_{g} = 0, \hat{\tau}_{1} = \dots, \hat{\tau}_{r} = 1} \left(\sum_{\substack{1 \leq i \leq n \\ 1 \leq \alpha \leq r}} (y_{j} = x_{j}) \lambda_{\alpha} \psi_{j}^{\alpha} \right)^{-n} \Omega.$$

$$egin{aligned} \Omega &= \sum_{\substack{1 \leq k \leq n, 1 \leq eta \leq r \\ 1 \leq l_1 < \ldots < l_{n-r} \leq n}} (-1)^{k-1} igg(\sum_{1 \leq lpha \leq r} \lambda_lpha \psi_k^lphaigg) \det \mathbf{M}_{keta l_1 \ldots l_{n-r}} \ & imes igg(\sum_{1 \leq lpha \leq r} \lambda_lpha \psi_k^lphaigg) igwedge igg(\sum_{1 \leq l \leq n} dx_{l_j}igg) igwedge igg(\sum_{1 \leq l \leq n} dx_{l_j}igg) igg)_{1 \leq l \leq n-r} dx_{l_j}igg), \ \mathbf{M}_{k_j^lpha l_1 \ldots l_{n-r}} &= igg(ig(rac{\partial \psi_a^lpha}{\partial z_{l_j}igg)_{1 \leq l \leq n-r} \lambda_lpha rac{\partial \psi_j^lpha}{\partial \overline{x}_{l_j}igg)_{1 \leq l \leq n-r} igg), \ \mathbf{M}_{k_j^lpha l_1 \ldots l_{n-r}} &= igg(igg)_{1 \leq l \leq n-r} \lambda_lpha rac{\partial \psi_j^lpha}{\partial \overline{x}_{l_j}igg)_{1 \leq l \leq n-r} igg), \ \mathbf{M}_{k_j^lpha l_1 \ldots l_{n-r}} &= igg(igg)_{1 \leq l \leq n-r} \lambda_lpha rac{\partial \psi_j^lpha}{\partial \overline{x}_{l_j}igg)_{1 \leq l \leq n-r} igg)_{1 \leq l \leq n-r} ig$$

Тне́опѐме 2. — Si l'on suppose $1 \le r = n - p$, $p < i_1 < ... < i_r$ in, et

$$\psi^{\mathbf{x}} = \frac{\partial \varphi_{i_q}^2}{\partial x_i}, \qquad \varphi^2 = \left(\sum_{1 \leq h \leq p} ||x_h - y_h|^2\right) + ||x_{i_q} - |y_{i_q}||^2, \qquad 1 \leq j \geq n,$$

alors on a H = 0 pour r < n - p; pour r = n - p, H est la somme d'une forme différentielle qui s'annule sur les sous-variétés de $X - \{y\}$ où toutes les fonctions φ_i , p < i - n, sont constantes, et de la forme différentielle

$$\begin{split} \mathbf{K} &= \frac{(p-1)!}{(n-1)!} \bigg(\prod_{1 \leq i \leq n} (\dot{x_j} - \dot{y_j}) \bigg) \bigg(\bigwedge_{1 \leq i \leq n} dx_i \bigg) \wedge \sum_{p < i \leq n} \bigg(\sum_{\substack{\beta_j = 0 \\ \beta_{p+1} + \ldots + \beta_n = p}} \beta_i \bigg(\prod_{p < j \leq n} \phi_j^{-2(1+\beta_j)} \bigg) \bigg) \\ &\times \bigg(\bigg(\bigwedge_{1 \leq i \leq p} \frac{d\overline{x}_j}{x_j - \overline{y}_j} \bigg) - \sum_{1 \leq k \leq p} (-1)^{k-1} \frac{d\overline{x}_i}{x_i - y_i} \wedge \bigg(\bigwedge_{1 \leq k \leq p} \frac{d\overline{x}_k}{\overline{x}_k - \overline{y}_k} \bigg) \bigg). \end{split}$$

La démonstration de ce théorème comporte en particulier le calcul de l'intégrale

$$\int_{\gamma_{j-1}-\gamma_{p+1}+\ldots+\gamma_{n^{2-1}}} \left(\mathbf{A} + \sum_{p+j \geq n} \mathbf{B}_{j} \lambda_{j} \right)^{-n} \lambda_{i} \left(\bigwedge_{p < j \geq n} j \wedge i d\lambda_{j} \right)$$

pour $p < i \leq n$,

$$A = \sum_{1 \le j \le p} |x_j - y_j|^2, \quad B_j = |x_j - y_j|^2.$$

Pour effectuer ce calcul, on a établi les deux égalités ci-dessous :

$$\begin{split} &(-1)^{h}\frac{(n-1)!}{(n-h-2)!}\int_{u_{i}>0,\;u_{0}+\ldots+u_{h}<1}\left(\mathbf{A}+\sum_{1\leq i\leq h}\mathbf{B}_{i}u_{i}\right)^{-n}\left(\bigwedge_{0\leq i\leq h}du_{i}\right)\\ &=\sum_{1\leq q< n-h-1}\Lambda^{-q}\left(\Lambda^{q+h-n}\left(\prod_{1< j< h}\mathbf{B}_{j}\right)^{-1}\sum_{1\leq i< h}\mathbf{B}_{i}^{-1}(\Lambda^{-q}\cdot\mathbf{B}_{i})^{q+h-n}\left(\prod_{1< j< h}(\mathbf{B}_{j}-\mathbf{B}_{i})\right)^{-1}\right)\\ &=\sum_{\beta_{0}=\ldots+\beta_{h}=n-h-1}\beta_{0}\bigcap_{1\leq j\leq h}(\mathbf{A}+\mathbf{B}_{j})^{-1-\beta_{j}}\qquad(h\leq n-2). \end{split}$$

Théorème 3. — Si l'on suppose $\psi^{\alpha}(x,y) = (\theta^{\alpha}(x,y),y) \theta^{\alpha}(x,y), \theta^{\alpha}(x,y)$ étant holomorphe par rapport à x et vérifiant les conditions énoncées pour ψ^{α} au début de 2, alors on a H=0 pour r< n; pour r=n, on a

$$\mathbf{H} = \frac{(-1)^n}{(n-1)!} \bigwedge_{1 \le i \le n} \left(\sum_{1 \le j \le n} (x_j - y_j) \theta_j^i \right)^{-1} \left(\sum_{1 \le j \le n} \theta_j^i dx_j \right).$$

Grâce aux hypothèses relatives à ψ^{α} , l'intégration que comporte la démonstration de ce théorème est celle d'un polynome très simple.

Cas particuliers. — Si $(X_j)_{1 \le j \le n}$ est une famille de fonctions holomorphes dans X, et si l'on a

$$\emptyset_j^i = rac{\partial \mathbf{X}_i}{\partial x_j} \quad \left[ext{resp. } \mathbf{X}_i(x) - \mathbf{X}_i(y) = \sum_{1 \leq j \leq n} \left(x_j - y_j
ight) \emptyset_j^i(x, y)
ight]$$

alors la relation ci-dessus devient

$$\begin{split} \Pi &= \frac{(-1)^n}{(n-1)!} \bigwedge_{1 \geq i \geq n} \left(\sum_{1 \geq j \geq n} (x_j - y_j) \frac{\partial \mathbf{X}_i}{\partial x_j} \right)^{-1} d \mathbf{1}_i \\ &\left[\text{resp.} \ \mathbf{H} &= \frac{(-1)^n}{(n-1)!} \bigwedge_{1 \leq i \leq n} (\mathbf{X}_i(x) - \mathbf{X}_i(y))^{-1} \left(\sum_{1 \leq j \leq n} \mathbf{0}^l_j(x,y) \ dx_j \right) \right] \cdot \end{split}$$

3. Supposons X convexe; soit K un domaine borné, et y un point de X, tels que $y \in K \subset X$; supposons que la frontière de K est réunion finie $S = \bigcup_{1 \leq i \leq p} S_i$ de portions d'hypersurfaces régulières dont un nombre quelconque se coupent toujours en position générale; pour $1 \leq i \leq p$, soit η^i une application continue et dérivable d'un voisinage U_i de S_i dans Ξ , vérifiant les conditions : a. $\eta^i(x).x = o$ pour $x \in U_i$; b. pour tout $x \in S_{i,...i_r} = \bigcap_{1 \leq \alpha \leq r} S_{i_\alpha}$, la famille de vecteurs $(\psi^{\alpha})_{1 \leq \alpha \leq r}$ où $\psi^{\alpha} = \eta^{i_\alpha}$, $1 \leq \alpha \leq r$, $1 \leq r \leq n$, est libre sur le corps des nombres réels ; c. si $x \in S_{i_i...i_r}$ et $x \notin S_i$ pour $i \neq i_\alpha$, $1 \leq \alpha \leq r$, alors, pour tous λ_α vérifiant $\lambda_\alpha \geq o$, $\sum_{1 \leq \alpha \leq r} \lambda_\alpha = 1$, on a $\sum_{1 \leq \alpha \leq r} \lambda_\alpha \psi^{\alpha}.y \neq o$.

A chaque arête $S_{l_i...l_r}$ sont associées une famille $(\psi^{\alpha})_{1 \leq \alpha \leq r}$, et, selon la construction effectuée au début de 2, une partie $T_{l_i...l_r}$ de $\Xi \times X$, dont on désignera l'image dans $\Xi^* \times X$ par $T^*_{l_i...l_r}$; le cycle T^* , réunion de ces $T^*_{l_i...l_r}$, peut être utilisé comme cycle d'intégration dans la formule de Cauchy-Fantappié; sur chacun des $T^*_{l_i...l_r}$, on effectue d'abord l'intégration par rapport aux λ_{α} , $1 \leq \alpha \leq r$; les formules de E. Martinelli et de A. Weil résultent alors respectivement du théorème 2 et du théorème 3 (second cas particulier), si l'on définit K par les inégalités simultanées $\beta^2_{l_i} < 1$, $p < i \leq n$ (resp. $|X_i| < 1$, $1 \leq i \leq p$, $p \geq n$, X_i fonction holomorphe dans X).

⁽¹⁾ Math. Ann., 111, 1935, p. 178-182.

⁽²⁾ Annali di Mat. pura ed applic., 4° série, 34, 1953, p. 277-347. (3) Bull. Soc. Math. Fr., 87, n° 56. 1959, p. 81-180,

FONCTIONS SPÉCIALES. — Fonctions thêta et transformations de Fourier et de Mellin. Note (*) de M. Pierre Barrucand, présentée par M. Henri Villat.

Posons

$$\mathfrak{Z}_{1}(u) = \sum_{n=0}^{+\infty} (-q)^{n^{2}} \cos 2\pi n u, \qquad \mathfrak{Z}_{1}(u) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{n} q^{\left(n + \frac{1}{2}\right)^{2}} \sin \left[\pi (2n + 1) u\right],$$

$$\mathfrak{Z}_{2}(u) = 2 \sum_{n=0}^{+\infty} q^{\left(n + \frac{1}{2}\right)} \cos \left[\pi (2n + 1) u\right], \qquad \mathfrak{Z}_{3}(u) = \sum_{n=0}^{+\infty} q^{n^{2}} \cos 2\pi n u.$$

Conservons aux notations K, K', k, k', q leur signification habituelle dans la théorie des fonctions elliptiques de Jacobi, et soit $\Im' = \Im'_1(o)$, $\Im_x = \Im_x (o)$ et $\theta_x(u, k) \equiv \theta_x(u; q) = \Im_x (u/2 \text{ K}) [\alpha = 1, 2, 3, 4]$. De $\int_0^\infty x^{s-1} dx/(1+x) = \pi/\sin \pi s$ déduisons si $p = e^{-\pi t}$:

(1)
$$\int_0^\infty \frac{\cos(nt\log x)}{1+x} x^{s-1} dx = \frac{2\pi \sin \pi s \, p^n (1+p^{2n})}{1-2 \, p^{2n} \cos 2\pi s + p^{4n}}.$$

Par suite

$$\int_{0}^{\infty} \Im_{0} \left(t \log \frac{x}{\pi}; \ q \right) \frac{x^{s-1}}{1+x} dx = \frac{\pi}{\sin \pi s} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-q)^{n^{s}} p^{2n} (1+p^{sn}) 4\pi \sin \pi s}{1-2 p^{sn} \cos 2\pi s + p^{8n}}.$$

Or par une formule classique (1), on a

$$\frac{\mathcal{Z}'}{\mathfrak{Z}_1(s)} = \frac{\pi}{\sin \pi s} + 4\pi \sin \pi s \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-)^n \left(q^{n^2+n} + q^{n^2+3n}\right)}{1 - 2q^{2n}\cos 2\pi s - q^{3n}}.$$

Donc si $p = q^{1/2}$, $t = K'/(2\pi)$ et en remplaçant \Im par \emptyset nous obtenons une formule analogue à celle que nous avons publiée $\binom{2}{2}$

$$\int_0^\infty \theta_0\left(\frac{\mathrm{K}'\log x}{\pi},\,k\right)\frac{x^{s-1}}{1+x}dx = \frac{\mathfrak{S}'}{\theta_1(2\mathrm{K}s,\,k)}.$$

Mais

$$\theta_1(u + \mathbf{k}) = \theta_2(u)$$
 et $\theta_2(iu, k) = \frac{\mathfrak{S}_2}{\mathfrak{S}_0} e^{\frac{\pi u^2}{8 \mathbf{K} \mathbf{k}'}} \theta_0(u, k')$ (3);

si donc

$$s = \frac{1}{2} + it$$
, $x = e^{2\pi s}$ et $\Lambda = \mathfrak{I}_0 \frac{\mathfrak{I}'}{\mathfrak{I}_2 \pi}$

alors

(3)
$$2\int_{0}^{\infty} \frac{\theta_{0}(2K'z, k)\cos 2\pi tz \, dx}{e^{\pi z} + e^{-\pi z}} = \frac{A e^{-\frac{\pi K}{K'} t^{2}}}{\theta_{0}(2Kt, k')}.$$

On rapprochera cette formule de celles, telles

(4)
$$2 \int_{0}^{\infty} \frac{1 - k \operatorname{cd}(2 \operatorname{K}' z, k)}{e^{\pi z} + e^{-\pi z}} \cos 2\pi t z \, dz = \frac{\operatorname{cd}(2 \operatorname{K} t, k')}{e^{\pi t} + e^{-\pi t}},$$

que nous avons signalées sans les expliciter (2).

Par inversion de Fourier et en permutant K et K' de (2) et (3) nous pouvons déduire, A' désignant une constante

(3')
$$\int_{0.0(2 \text{ K}'z, k')}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{\pi K'}{K}z^2}}{0_0(2 \text{ K}'z, k')} e^{-2\pi i t z} dz = \frac{0_0(2 \text{ K}t, k')}{2 \text{ A'ch } \pi t}$$

d'où, si s = -it et $x = e^{2\pi i}$:

(5)
$$\int_{0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{K' \ln \frac{\pi}{s'}}{4K\pi}}}{\theta_{0}\left(\frac{K' \log x}{\pi}, k\right)} x^{s-1} dx = \frac{\pi}{\Lambda'} \frac{\theta_{0}\left(2K i s, k'\right)}{\cosh \pi t} = F(s)$$

et finalement

(5')
$$\mathbf{F}(s) = \frac{\mathbf{B} e^{\frac{\pi \mathbf{K}}{K} s^2} \mathbf{\theta}_2(2\mathbf{K}s, k)}{\cos \pi s}$$

La fonction F(s) est entière et, à partir de formules classiques de la théorie des fonctions elliptiques, on calculera aisément la valeur des constantes \mathfrak{I}' , A, A' et B à partir de K, K', k, k'.

- (*) Séance du 29 février 1960.
- (1) TANNERY et Molk, Fonctions elliptiques, IV, p. 106.
- (2) P. BARRUCAND, Comptes rendus, 250, 1960, p. 269.
- (3) Appell et Lacour, Fonctions elliptiques, Paris, 1896, p. 114-122.

CALCUL NUMÉRIQUE. — La sommation des séries divergentes à termes positifs : difficultés introduites par leur valeur complexe. Note de M. Pierre Vernotte, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons décrit (¹) un mode de sommation, inspiré de celui d'Émile Borel, applicable à toute série divergente, mais d'un emploi assez lourd. Dans le cas des séries alternées, des considérations toutes différentes, non encore entièrement justifiées, nous ont permis (²) des sommations très rapides : calcul approché par ralentissement d'une fonction trop croissante, calcul rigoureux fondé sur une propriété de régularité. Si, au contraire, la série est à termes positifs, nous sommes bien parvenu à ramener sa sommation à celle d'une série alternée, mais malgré l'immense variété des procédures employées, ni l'idée de ralentissement, ni l'idée de régularité, n'ont pu conduire à une évaluation sûre; et cela a été la cause du trop gros volume de nos premiers ouvrages (²) sur ces questions.

Or, entre temps, nous avons reconnu (3) le caractère de nombre complexe à la somme de maintes séries divergentes réelles, à termes positifs. D'où l'idée que les difficultés de sommation tenaient à la valeur *imaginaire* dissimulée sous l'apparence réelle. Dans ces conditions, il devait suffire de faire disparaître du calcul les éléments imaginaires pour être conduit à une série facile.

Soit donc la série Σu_n , de somme $S = \alpha + \beta i$. Il ne peut être question d'en retrancher terme à terme le produit, par une constante β à déterminer par tâtonnement, d'une série à termes positifs représentant i parce que, ce qui intervient est non pas i, mais $\pm i$. Mais considérons la quantité $(S - \alpha)^2$. Sa valeur est réelle et égale à $-\beta^2$. La quantité α serait déterminée par tâtonnement de telle manière que la série représentant $(S - \alpha)^2$ soit sommable sans difficulté. Le plus curieux est que cette simple condition suffit à exprimer que sa valeur est réelle.

Nous devons écrire que la série représentant $(S^2 - 2 \alpha S + \alpha^2)$ est justiciable d'une clause de régularité, c'est-à-dire, selon nos méthodes, qu'elle est de formation cohérente et conduira à une série convergente.

On formera par la règle classique la série $(\Sigma u_n)^2$ et on lui ajoutera terme à terme la série — $2 \alpha \Sigma u_n$. Ces deux séries sont de formation cohérente. Pour que l'ensemble soit cohérent, il faut mettre aussi α^2 sous forme d'une série cohérente; sans quoi l'on serait arrêté. En fait, les termes des deux premières séries étant à croissance très rapide, il suffira de réduire la série α^2 à la somme de deux termes, dont le second sera environ la moitié du premier. La série à termes positifs finalement obtenue pour $(S - \alpha)^2$ devra conduire à une série convergente.

Prenons l'exemple de la série $\Sigma n!$ Nous savons a priori que la partie réelle α vaut — 0,3028; aussi allons-nous vérifier que $(S + 0,3028)^2$ est

réel et que la sommation peut s'effectuer. Formons donc les séries $(\Sigma n !)^2$ et $0,6056 \Sigma n !$:

```
(\Sigma n!)^g = 1 + 4 + 16 + 72 + 372 + 2208 + 14976 + ...,

2 \times 0.3028 \Sigma n! = 0.6056 + 1.2112 + 3.6336 + 14.5344 + 72.672 + 436.032 + 3052.224 + ...,
```

et réduisons aux deux termes (0.06 + 0.03168) la série devant représenter $\alpha^2 = 0.09168$.

Nous avons alors à sommer la série

$$\substack{(1) \quad 1,66560 + 5,24288 + 19,63360 + 86,53440 + 444,67200 + 2644,03200 + 18028,22400 + \dots}$$

Nous devons calculer la fonction attachée (2) qui, dans le cas des séries à termes positifs vaut, pour les abscisses entières 0, 1, 2, 3, ..., respectivement les têtes de colonne δ_0 , δ_1 , δ_2 , δ_3 , ... du tableau de différentiation successive de ces termes, et la somme de la série en sera, changée de signe, l'extrapolée à l'abscisse — 1. Calculons les rapports $\varphi_k = \delta_k/\delta_{k+1}$. La somme cherchée sera — $\delta_0 \varphi_{-1}$. Or, formons le tableau de différentiation successive des φ_k . Si l'on a la régularité attendue, chaque colonne a tous ses éléments de même signe et le signe alterne d'une colonne à la voisine. Constatons qu'il en est bien ainsi.

```
(T) \begin{pmatrix} 0,465\,606 \\ 0,330\,818 & -0,134\,788 \\ 0,259\,336 & -0,071\,482 & +0,063\,306 \\ 0,211\,626 & -0,047\,710 & +0,023\,772 & -0,029\,534 \\ 0,176\,831 & -0,034\,795 & +0,012\,915 & -0,010\,857 & +0,018\,677 \\ 0,151\,223 & -0,025\,608 & +0,009\,187 & -0,003\,728 & +0,007\,129 & -0,011\,548 \end{pmatrix}
```

 ρ_{-1} est égal à la somme de la série convergente dont les termes sont les produits par $(-1)^k$ des têtes de colonne ∂_k . Cette somme est d'environ 0,75 et, par suite, la série (1) a pour somme environ $-1,25 = -\beta^2$ et $(S-\alpha)$ vaut donc environ $\pm 1,12i$, et par suite la série $\Sigma n!$ a pour somme environ $(-0,3028 \pm 1,12i)$. Or, nous connaissons a priori (3) le coefficient de i, c'est $\pm \pi/e \simeq \pm 1,15$. L'accord est bon. Ajoutons que si l'on avait donné à α les valeurs -0,25 ou -0,30 au lieu de -0,30, on eût été très loin d'obtenir un tableau tel que (T). Le problème des séries divergentes à termes positifs semble donc éclairei.

- (1) Publ. scient. et techn. Min. Air, nº 282.
- (2) Publ. scient. et techn. Min. Air, nos 207 et 238.
- (*) Comples rendus, 247, 1958, p. 1822.

CALCUL NUMÉRIQUE. — Décomposition d'un opérateur linéaire en produit. Application à la résolution de problèmes aux limites. Note (*) de M. Jean Veyrunes, présentée par M. Joseph Pérès.

Il est possible ($^{\scriptscriptstyle 1}$) de ramener un problème différentiel aux limites à deux problèmes différentiels de conditions initiales. L'auteur montre que cela se ramène à la décomposition d'un opérateur d'ordre n en un produit de deux opérateurs d'ordre m et n-m.

Soit à résoudre

(I)
$$Hy + \mu = 0, \quad H = \gamma_0 p^n + \gamma_1 p^{n-1} + \ldots + \gamma_n,$$

$$p = \frac{d}{dx}, \quad \ldots, \quad p^n = \frac{d^n}{dx^n} \quad (\gamma_0, \gamma_1, \ldots, \gamma_n, \mu \text{ functions données de } x),$$

avec les conditions linéaires :

(II)
$$\begin{cases} A_k(y_{(0)}^{(n-1)}, y_{(0)}^{(n-2)}, \dots, y_{(0)}^{\prime}, y_{(0)}) = 0 & (k = 1, 2, \dots, n-m), \\ B_t(y_t^{(n-1)}, y_t^{(n-2)}, \dots, y_t^{\prime}, y_{(t)}) = 0 & (l = 1, 2, \dots, m). \end{cases}$$

On cherche une relation de la forme (II)

$$y^{(m)} = \beta_1 y^{(m-1)} + \ldots + \beta_m y + \beta$$

entraînant (I), et l'on écrit, après avoir introduit la fonction auxiliaire z telle que z'=0:

$$\left\| \begin{array}{cc} \mathbf{H} & \boldsymbol{\mu} \\ \mathbf{o} & \boldsymbol{p} \end{array} \right\| = \left\| \begin{array}{cc} \mathbf{H}_1 & \mathbf{H}_2 \\ \mathbf{o} & \mathbf{r} \end{array} \right\| \times \left\| \begin{array}{cc} \mathbf{H}_3 & \boldsymbol{\beta} \\ \mathbf{o} & \boldsymbol{p} \end{array} \right\|$$

avec

$$\Pi_{1} = \alpha_{0} p^{n-m} + \alpha_{1} p^{n-m-1} + \ldots + \alpha_{n-m}
\Pi_{3} = -p^{m} + \beta_{1} p^{m-1} + \ldots + \beta_{m}$$

L'identification $H \equiv H_4$. H_3 fournit les m+1 fonctions β_i et β . En effet, le système formé par les n-m-1 premières équations fournit les α_j , $j=0,1,2,\ldots,n-m$. La matrice de ce système s'écrit

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \beta_1 \, \mathbf{C}_{n-m}^0 & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \beta_1 \, \mathbf{C}_{n-m}^0 & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \beta_2 \, \mathbf{C}_{n-m}^0 & \beta_1 \, \mathbf{C}_{n-m}^1 & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \beta_{n-m} \, \mathbf{C}_{n-m}^0 + \cdots + \beta_1^{(n-m-1)} \, \mathbf{C}_{n-m}^{n-m-1} & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix}$$

Elle n'est jamais singulière.

Bordons cette matrice verticalement par les colonnes successives :

$$\gamma_0$$
, γ_1 , γ_2 , ..., γ_{n-m} , γ_{n-m-1} , γ_0 , γ_1 , γ_2 , ..., γ_{n-m} , γ_{n-m+2} , ..., γ_0 , γ_1 , γ_2 , ..., γ_{n-m} , γ_n

et horizontalement par les lignes

En égalant à o les déterminants des m matrices ci-dessus, on obtient un système différentiel de m équations d'ordre n-m. On détermine β en écrivant H_1 $\beta + H_2$ $p = \mu$.

Il suffit alors de remplacer dans la dernière équation du système β_m par β et γ_n par μ pour obtenir la $(m+1)^{\text{lème}}$ équation fixant la $(m+1)^{\text{lème}}$ inconnue β .

On a ainsi un système différentiel de (m+1) équations à (m+1) inconnues; chaque équation étant d'ordre n-m.

Les n-m conditions A_{ℓ} permettent de déterminer par identification les conditions initiales de β et des β_{ℓ} , ce qui achève de déterminer ces fonctions. Le problème (I) est alors ramené à l'intégration de (II) avec les m conditions initiales B_{ℓ} .

Des méthodes de résolution particulières doivent être appliquées dans certains cas. Un exemple en sera donné par l'étude du problème suivant :

$$y_0 y'' = y_1 y' + y_2 y + \mu = 0,$$
 avec $y_0 = y_0,$ $y_1 = y_1.$

Les deux fonctions auxiliaires β_1 et β sont données par

$$\begin{split} &\gamma_0(\beta_1'+\beta_1^2)+\gamma_1\beta_1+\gamma_2=0,\\ &\gamma_0(\beta_1'+\beta_1\beta)+\gamma_1\beta+\mu=0, \end{split}$$

avec

$$\frac{\beta(0)}{\beta_1(0)} = -y_0, \quad \beta_1(0) \text{ infini.}$$

On élimine la difficulté introduite par β_i (o) infini en posant $\overline{\beta}_i = i/\beta_i$, $\overline{\beta} = \beta.\beta_i$. On obtient alors

$$\begin{split} &\gamma_0 \overline{\beta}_1' = \gamma_2 \overline{\beta}_1^2 + \gamma_1 \overline{\beta}_1 + \gamma_0, \\ &\gamma_0 \overline{\beta}_1' = \gamma_2 \overline{\beta}_1 \overline{\beta} - \mu \overline{\beta}_1, \\ &\overline{\beta}_1(0) = 0, \qquad \overline{\beta}_1(0) = -y_0 \end{split}$$

qui détermine complètement β_i et β . y(l) achève de déterminer le problème mis sous la forme $y' = \beta_i y + \beta$.

(*) Séance du 22 février 1960.

⁽¹⁾ A. A. Dorodnicyn, Communication à la Conférence internationale sur le Traitement numérique de l'Information, Paris, juin 1959.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — Convergence de la répartition empirique vers la répartition théorique. Note (*) de M. Albert Badrikian, transmise par M. Maurice Fréchet.

L'objet de cette Note est d'étudier une forme de convergence de la répartition empirique vers la répartition théorique pour des variables aléatoires à valeurs dans un espace topologique localement compact dénombrable à l'infini. On généralise un résultat de Varadarajan (¹).

1. Définition et notations. — Soit (Ω, P) un espace de probabilité (qu'on peut supposer compact). Soit X un espace topologique localement compact. On appelle variable aléatoire à valeurs dans X une fonction définie sur Ω , à valeurs dans X et mesurable au sens de Lusin.

 $\mathcal{K}(X)$ désigne l'espace des fonctions continues réelles à support compact définies sur X, muni de la topologie habituelle de limite inductive.

 $\mathfrak{M}(X)$ désigne l'espace des mesures de Radon sur X. Pour tout $x \in X$ on désigne par δ_x la mesure de masse unité concentrée en x.

En ce qui concerne les éléments aléatoires généralisés ainsi que la loi forte des grands nombres pour ces éléments nous renvoyons à (2).

2. Méthode. — X sera supposé localement compact et dénombrable à l'infini. Dans tout ce qui suit on munira $\mathfrak{M}(X)$ de la topologie de convergence uniforme sur les parties compactes de 36 (X). Alors l'application $x \to \hat{c}x$ est un homéomorphisme de X dans $\mathfrak{M}(X)$. $\mathfrak{M}(X)$ est quasi complet.

Soit ξ une variable aléatoire à valeurs dans X. L'application $\omega \to \delta_{\xi(\omega)}$ est alors un élément aléatoire à valeurs dans M(X); il est bochnérien et son espérance mathématique est la mesure \mu sur X, image de la probabilité P par ξ.

Soit maintenant $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n, \ldots$ une suite de variables aléatoires sur X indépendantes et de même loi. En appliquant la loi forte des grands nombres, énoncée dans (2) et valable quand les éléments aléatoires généralisés sont à valeurs dans un espace vectoriel localement convexe et quasi-complet, on démontre le résultat suivant :

Théorème. — Soit $\xi_1, \ldots, \xi_n, \ldots$ une suite de variables aléatoires à valeurs dans un espace X localement compact et dénombrable à l'infini, définies sur un même espace de probabilité (\Omega, P), indépendantes et de même loi. Soit p la mesure induite sur X par les \xi_i. Alors la suite d'éléments

 $al\'{e}atoires \ \omega o {\scriptstyle {\mathtt I}/n} \sum \hat{{\it o}}_{\xi_{\acute{\ell}}(\omega)} \ \grave{a} \ \emph{valeurs dans} \ \mathfrak{M} \ ({\rm X}) \ \emph{converge presque s\'{u}rement}$

vers u, M(X) étant muni de la topologie de convergence uniforme sur les compacts de $\mathcal{K}(X)$.

^(*) Séance du 29 février 1960. (†) V. S. Varadarajan, Sankhya, 19, février 1958, p. 23-26. (*) A. Badrikian, Comptes rendus, 248, 1959, p. 1603.

C. R., 1960, 1er Semestre. (T. 250, No 10.)

GÉNÉTIQUE FORMELLE. — Méthode générale de calcul des fréquences géniques; application aux groupes sanguins. Note (*) de M. Roger Huron, présentée par M. Henri Villat.

L'estimation de la fréquence des gènes, conditionnant par exemple les divers groupes sanguins, peut, sur le plan théorique, se faire par la méthode du maximum de vraisemblance. Pratiquement, dès que le groupe est un peu complexe le système d'équations non linéaires auquel la méthode conduit est si compliqué qu'il n'est plus possible de le résoudre. Il en résulte que les méthodes utilisées sont plus artisanales que logiques et qu'on ne sait plus quelle confiance accorder aux estimations qu'elles fournissent.

La méthode que nous proposons ci-dessous est générale, d'application simple, elle se prête à une programmation facile si l'on veut confier le calcul à un ordinateur électronique, enfin, elle procure par approximations successives des estimations rendant maximale la vraisemblance.

Méthode. — Désignons par Ω l'ensemble des entiers $1, 2, \ldots, k$ et considérons des allèles A_i $(i \in \Omega)$; soient p_i leurs probabilités et a_{ij} la fréquence observée du génotype $A_i A_j$ $(j \in \Omega)$. La vraisemblance de l'ensemble des différents génotypes est proportionnelle à

$$\varpi = \prod_{i} p_i^{2a_{ii}} \prod_{i,j}^{i < j} (2p_i p_j)^{a_{ii}}.$$

Soit x_i l'estimation de p_i par la méthode du maximum de vraisemblance, on vérifie que

(2)
$$x_i = \frac{1}{2n} \left(a_{ii} + \sum_{j=1}^{i < j} a_{ij} \right), \quad \text{avec} \quad n = \sum_{i} a_{ii} + \sum_{i,j=1}^{i < j} a_{ij}.$$

Cela posé plaçons-nous dans le cas concret où seuls sont connus certains phénotypes résultant de l'union (au sens de la théorie des ensembles) de certains génotypes A_i A_j . Les a_{ij} ne sont pas alors connus, mais si, par exemple, on a identifié le phénotype

$$A = A_1 A_1 \bigcup A_1 A_2 \bigcup A_2 A_3$$

et si sa fréquence observée est a, on a :

$$a = a_{14} + a_{12} + a_{23}$$
.

Partant d'un lot de valeurs arbitraires x_{i0} pour les x_i nous pouvons estimer

$$a_{11}$$
 par $\frac{2 u x_{10}^2}{x_{10}^2 + 2 x_{10} x_{20} + 2 x_{20} x_{30}}$, a_{22} par $\frac{2 u x_{10} x_{20}}{x_{10}^2 + 2 x_{10} x_{20} + 2 x_{20} x_{30}}$:

grâce aux formules (2) ces estimations des a_{ij} conduisent à de nouvelles valeurs x_{ii} et le processus d'itération peut se poursuivre.

Le processus converge et les valeurs obtenues rendent maximale la vraisemblance. Cela résulte de ce qui a été dit dans une Note précédente (4). Il suffit en effet de se placer dans le cas limite où toutes les fréquences observées dans l'échantillon E alors défini, sont nulles, pour constater que, d'après (2), les x_{i0} sont bien indéterminés et que le procédé d'itération conduit aux valeurs rendant maximale la vraisemblance de l'échantillon réellement observé.

Exemple. — Les données sont relatives à la tribu saharienne des Kamadjas (1); elles se rapportent au groupe Rhésus pour lequel les méthodes utilisées sont peu satisfaisantes. Les notations sont celles de (2).

Pour simplifier, bien que la méthode ne l'impose pas, on peut poser

$$x_1 = x_3 = x_4 = 0$$
.

Nous sommes parti de

$$x_{20} = x_{50} = x_{60} = x_{70} = x_{80} = 0.2.$$

Le tableau suivant donne le détail de quelques étapes dans le calcul de la valeur des x_i :

Ordre des itérations.	\mathcal{X}_{2}^{*}	x_{5} .	$x_{\mathfrak{s}^*}$	x_7 .	$x_{_8}.$
2 ^e	0.087	0,046	0,564	0,018	0,285
6e	0.086	0.054	0,616	0,10	0,234
11 ^e	0,0862	0,0568	0,6218	0.0067	0,2285
12 ^e	0.0862	0,0571	0,6218	0,0065	0,2284

(*) Séance du 22 février 1960.

(1) R. Huron, Comptes rendus, 250, 1960, p. 1603.

(2) R. Huron, Ann. Fac. Sc. Toulouse, 19, p. 1 à 116 (chap. II).

THÉORIE DE L'ÉLASTICITÉ. — Sur une représentation par potentiels dans le problème tridimensionnel de l'élastodynamique. Note (*) de M. Petre P. Teodorescu, transmise par M. Henri Villat.

Pour étudier le problème tridimensionnel de l'élastodynamique on utilise généralement les équations de G. Lamé (¹), qui portent à une solution en déplacements. Nous formerons les représentations des composantes du vecteur déplacement à l'aide de différentes fonctions de déplacements dues à A. Clebsch (²) et M. Iacovache (³). Nous donnerons une formulation en tensions du problème.

En tenant compte des équations de Cauchy du type

$$\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{1x}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2},$$

écrites en l'absence des forces massiques, σ_x , σ_y , σ_z étant les tensions normales, $\tau_{yz} = \tau_{zy}$, $\tau_{zx} = \tau_{xz}$, $\tau_{xy} = \tau_{yx}$ les tensions tangentielles, u, v, ω les composantes du déplacement et ρ la masse spécifique — de la loi de Hooke:

(2)
$$E \frac{\partial u}{\partial x} = \sigma_x - \mu (\sigma_y + \sigma_z),$$

$$E\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) = 2(1 + \mu) \tau_{yz},$$

où E est le module d'élasticité longitudinale et μ est le coefficient de contraction transversale de Poisson — et des équations de continuité, on trouve pour les tensions normales les équations

$$\square_2 \sigma_x + \frac{1}{1+\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\mu(1+\mu)}{1-\mu} \frac{\rho}{E} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) = 0$$

et pour les tensions tangentielles les équations

$$\square_2 \tau_{yz} + \frac{1}{1+\mu} \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) = 0,$$

qui généralisent les équations données par E. Beltrami (*) pour le cas statique.

La somme des tensions normales vérifiera l'équation

$$\Box_1 (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) = 0.$$

Les \Box_i (i=1,2) sont les opérateurs de d'Alembert

$$\Box_{l} = \Delta - \frac{1}{c_{l}^{2}} \frac{\partial^{2}}{\partial t^{2}},$$

où Δ est l'opérateur de Laplace relatif aux variables spatiales et les c_i sont

des vitesses de propagation des ondes, données par

(6)
$$\frac{\mathbf{I}}{c_i^2} = \frac{(\mathbf{I} + \mu)(\mathbf{I} - 2\mu)}{\mathbf{I} - \mu} \frac{\rho}{\mathbf{E}}, \qquad \frac{\mathbf{I}}{c_2^2} = 2(\mathbf{I} + \mu) \frac{\rho}{\mathbf{E}}.$$

La solution du problème se réduit donc à l'intégration d'un des systèmes d'équations (3) ou (3') et des équations de Cauchy (1), auxquelles on ajoute la loi de Hooke (2), (2'), avec certaines conditions aux limites.

En appliquant l'opérateur \Box_1 aux équations (3), (3') et en tenant compte de (4), on observe que les composantes du tenseur tension doivent vérifier l'équation itérée des ondes

$$\square_1 \square_2 \varphi(x, y, z; t) = 0.$$

Le système (3) nous permet de représenter les tensions normales, d'une manière générale, sous la forme

(8)
$$\sigma_r = \prod_{1} \mathbf{F}_r - \frac{3}{2+\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\mu(\mathbf{1}+\mu)}{\mathbf{1}-\mu} \frac{\varrho}{\mathbf{E}} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \mathbf{F},$$

où $F_x = F_x(x, y, z; t)$, $F_y = F_y(x, y, z; t)$, $F_z = F_z(x, y, z; t)$ sont des fonctions qui doivent vérifier l'équation (7) et l'on a introduit la notation

$$3F = F_x + F_y + F_z.$$

Le système (3') nous donne les tensions tangentielles

$$\tau_{yz} = -\frac{3}{2+\mu} \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial z} + \frac{\partial}{\partial x} (F_{xy} - F_{zx}) + \varphi_x + \frac{1}{2c_z^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} (f_{xy} + f_{zx})$$

et les équations (2) donnent les composantes du déplacement

(9)
$$\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{I} + \mu} \left[u - \left(-y \omega_{xy}^{0} + z \omega_{zx}^{0} + u_{0} \right) \right]$$

$$= \Box_{1} \int \left(\mathbf{F}_{x} - \frac{3 \mu}{2 + \mu} \mathbf{F} \right) dx - \frac{3}{2 + \mu} \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial x} + \left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right) f_{yz},$$

où u_0 , φ_0 , ω_0 , ω_{yz}^0 , ω_{zx}^0 , ω_{xy}^0 sont les déplacements, respectivement les rotations du corps, considéré comme rigide; les fonctions $F_{yz} = F_{yz}(y, z; t)$, $F_{zx} = F_{zx}(z, x; t)$, $F_{zy} = F_{xy}(x, y; t)$ et $\varphi_x = \varphi_x(x, y, z; t)$, $\varphi_y = \varphi_y(x, y, z; t)$, $\varphi_z = \varphi_z(x, y, z; t)$ vérifient l'équation des ondes

$$\Box_2 \psi(x, y, z; t) = 0.$$

Les équations (1) exigent que les fonctions φ_x , φ_y , φ_z soient des intégrales particulières du système

$$(11) \qquad \frac{\partial \varphi_{y}}{\partial z} + \frac{\partial \varphi_{z}}{\partial y} = -\frac{\partial}{\partial x} \Box_{1} \left(\mathbf{F}_{x} - \frac{3}{2+\mu} \mathbf{F} \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^{2}}{\partial t^{2}} \Box_{1} \int \left(\mathbf{F}_{x} - \frac{3\mu}{2+\mu} \mathbf{F} \right) dx.$$

On peut utiliser comme intégrales particulières, qui vérifient l'équation (10), les fonctions

(12)
$$\varphi_x = \frac{3\mu}{2(2+\mu)} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c_2^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \iint \Box_1 \operatorname{F} dy dz + \frac{1}{2} \Box_1 \left(\int \frac{\partial \operatorname{F}_y}{\partial z} dy + \int \frac{\partial \operatorname{F}_z}{\partial y} dz \right),$$

où l'on doit préciser les fonctions arbitraires qui interviennent à cause des opérations d'intégration, afin que le système (11) soit satisfait. Ces fonctions s'annulent en adoptant pour F_x , F_y , F_z des expressions de la forme

οù

$$\chi^{2} + \beta^{2} + \gamma^{2} - \frac{1}{c_{i}^{2}} \delta^{2} = 0 \qquad (i = 1, 2).$$

Les fonctions $f_{yz} = f_{yz}(y, z; t)$, $f_{zx} = f_{zx}(z, x; t)$, $f_{xy} = f_{xy}(x, y; t)$ doivent, d'après les équations (2'), vérifier le système d'équations aux variables séparées

(15)
$$\left(\frac{\partial^{2}}{\partial y^{\prime 2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial x \, \partial y} - \frac{1}{c_{2}^{2}} \frac{\partial^{2}}{\partial t^{2}} \right) f_{xy} + \left(\frac{\partial^{2}}{\partial z^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial z \, \partial x} - \frac{1}{c_{2}^{2}} \frac{\partial^{2}}{\partial t^{2}} \right) f_{zx}$$

$$= 2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\mathbf{F}_{xy} - \mathbf{F}_{zx} \right) + \frac{3 \mu}{2 + \mu} \Box_{1} \left[\int \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial z} \, dy + \int \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial y} \, dz \right]$$

$$+ \iint \left(\frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}} - \frac{1}{c_{z}^{2}} \frac{\partial^{2}}{\partial t^{2}} \right) \mathbf{F} \, dy \, dz \right].$$

Si l'on utilise un théorème dû à T. Boggio (5), on peut écrire les fonctions de tensions sous la forme

$$\mathbf{F}_{x} = \mathbf{F}_{1x} + \mathbf{F}_{2x},$$

où
$$F_{ix} = F_{ix}(x, y, z; t)$$
 $(i = 1, 2)$ doivent vérifier les équations

$$\Box_i \, \mathbf{F}_{ix} = \mathbf{0},$$

les résultats ci-dessus prenant ainsi une forme plus simple.

La solution donnée généralise des résultats déjà obtenus par nous (*) et (7).

Dans le cas des petits mouvements amortis on peut, d'après B. Galitzine (*), remplacer partout l'opérateur $\rho(\partial^2/\partial t^2)$ par l'opérateur $[\rho(\partial^2/\partial t^2) + \nu(\partial/\partial t)]$, où ν est un coefficient d'amortissement.

(*) Séance du 29 février 1960.

(1) G. Lamé, Leçons sur la théorie mathématique de l'élasticité des corps solides, 1852.

(2) A. Clebsch, J. reine angew. Math., 61, 1863, p. 195.

(3) M. IACOVACHE, Bul. stiin t. Acad. R. P. R., série A, 1, n° 6, 1949, p. 593; 2, n° 9, 1950, p. 5.

(4) E. Beltrami, Opere matematiche, 1920.

(5) T. Boggio, Ann. di matem. p. ed appl., 3e série, 8, 1903, p. 181.

(6) P. P. Teodorescu, IXe Congrès international de Mécanique appliquée, Bruxelles, 1956, Actes, V, 1957, p. 155; St. si cerc. de mec. apl., 8, no 4, 1959, p. 1101.

(7) P. P. TEODORESCU, Com. Acad. R. P. R., 6, no 6, 1956, p. 795; Rev. Méc. appl., 1, no 2, 1956, p. 179; Bul. Inst. Polit. Bucuresti, 19, nos 1-2, 1957, p. 195.

(8) B. GALITZINE, Bull. Acad. Imp. Sc. Saint-Pétersbourg, 6e série, 1912, p. 219.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — Vibrations et émission sonore d'un jet d'air comprimé étudiées avec une caméra électronique ultra-rapide. Note de M. François Canac et M^{11e} Marie Merle, présentée par M. Maurice Roy.

Des jets d'air comprimé sous des pressions variables et issus de divers ajutages convergents, rectangulaires ou circulaires, ont été photographiés au moyen d'une caméra électronique, l'intervalle de temps entre chaque cliché étant de quelques microsecondes. D'où une suite d'images qui ont mis en évidence une oscillation très rapide de l'ensemble du jet dont la période peut être ainsi déterminée.

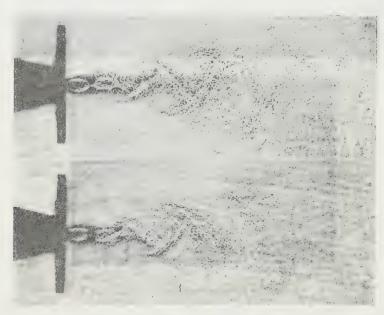


Fig. 1. — Oscillation d'un jet rectangulaire sous 4 kg/cm² de pression à 40 µs d'intervalle Opposition de phase.

A titre d'exemple la figure 1 montre, pour un même jet, deux aspects très sensiblement en opposition de phase, l'intervalle de temps entre les deux vues étant de 40 µs. La pression génératrice était alors de 4 kg/cm².

Pour le même ajutage (rectangle de 3.5×28 mm) mais pour une autre pression (6 kg/cm²), la figure 2 montre également deux aspects du jet très sensiblement en opposition de phase, l'intervalle de temps étant cette fois de 70 μ s, et la longueur d'onde étant plus grande que précédemment.

En considérant, pour une pression donnée, la suite des 16 vues de la caméra électronique, on peut ainsi avoir avec une bonne précision la mesure de la fréquence de l'oscillation.

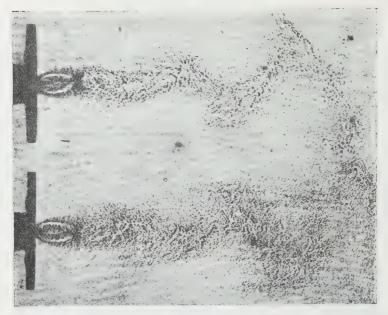


Fig. 2.

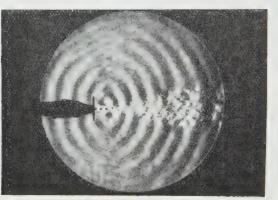


Fig. 3,

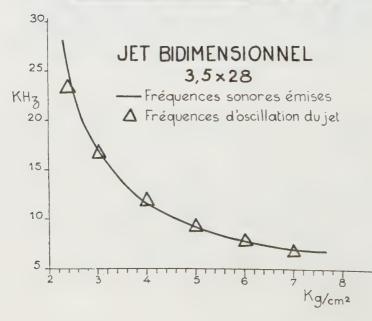


Fig. 4.

LÉGENDES DES FIGURES 2, 3 et 4.

Fig. 2. — Oscillation d'un jet rectangulaire sous 6 kg/cm² de pression à 70 µs d'intervalle.

Opposition de phase.

Fig. 3. — Striogramme du champ sonore créé par un jet rectangulaire.

Fig. 4. — Ajutage rectangulaire, fréquence sonore émise et fréquence d'oscillation en fonction de la pression.

D'autre part, nous avons photographié par la méthode des stries les ondes acoustiques émises (fig. 3) et déterminé ainsi la fréquence correspondante (1).

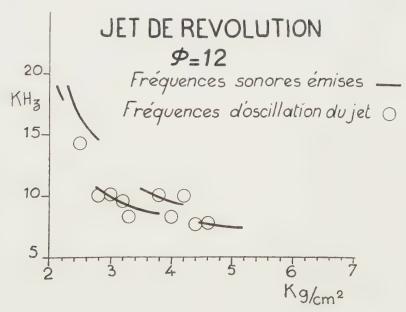


Fig. 5. — Ajutage circulaire, fréquence sonore émise et fréquence d'oscillation en fonction de la pression.

On constate que ces deux fréquences sont les mêmes. Dans le cas des jets bidimensionnels, la concordance des deux fréquences est très bonne (fig. 4). Elle est moins bonne dans le cas des jets circulaires (diamètre, 12 mm) où l'émission sonore est d'ailleurs moins bien caractérisée (fig. 5).

⁽¹⁾ Comptes rendus, 243, 1956, p. 490.

HYDRODYNAMIQUE. — Cinématique moléculaire de surface. Note (*) de M. Raymond F. Simonin, présentée par M. Gustave Ribaud.

On étudie la Cinématique des molécules superficielles d'une veine d'eau en écoulement uniforme, percutant normalement le plan d'eau d'un bassin. Le calcul montre que la percussion déprime la surface libre du bassin, qui reste de révolution avec une courbure totale constante, c'est-à-dire d'aire minimale et que la dépression se couvre de molécules superficielles de la veine avec une vitesse aréolaire constante.

Les théories anciennes (action capillaire) et modernes (cinétique des gaz) s'accordent pour laisser penser qu'il existe à la surface libre d'un liquide en équilibre avec un gaz, une couche capillaire plus légère dont l'épaisseur serait de l'ordre de quelques molécules. Une telle couche existerait alors à la surface libre d'une veine d'eau comme à la surface libre de l'eau d'un bassin dans laquelle elle percute.

Si l'on admet également que les molécules d'eau sont sphériques de diamètre σ , impénétrables entre elles, rigides et élastiques, qu'elles sont uniformément réparties sur les intersurfaces, il y aurait $a^2 = 1/\sigma^2$ molécules jointives superficielles de masses m disposées suivant l'unité d'aire d'une intersurface, soit, en supposant le diamètre σ des molécules négligeable devant les rayons de courbure principaux, a molécules juxtaposées le long de l'unité de longueur tracée sur cette surface.

Les molécules superficielles de la veine, moins denses que les molécules internes, entrent en collision avec les molécules identiques de la couche capillaire du bassin à l'instant de la percussion. Le plan de séparation se creuse et devient une surface de révolution coaxiale à la veine quand l'écoulement est devenu uniforme et continu. Quand cet écoulement est établi, et à un instant t quelconque, une molécule quelconque de la couche capillaire de la veine entre en collision, sur le périmètre d'impact, avec une autre molécule de masse identique en lui cédant sa quantité de mouvement mU_0 . Si θ_0 est l'angle aigu des deux vecteurs U_0 et V_{s0} , on a

$$m \operatorname{U}_0 = -m \operatorname{V}_{s_0} \sin \theta_0$$
 ou $\operatorname{U}_0 + \operatorname{V}_{s_0} \sin \theta_0 = o$.

Dans cet écoulement de la veine cylindrique de rayon j, on a

$$t_0 = \frac{dZ}{dt} - Cte$$
.

A l'instant t de la collision de la molécule superficielle du jet de rang p supposée marquée, avec la molécule marquée p+1, celle-ci prend la vitesse tangentielle $ds/dt = V_{s0}$ sur l'intersurface du bassin, la normale à celle-ci faisant avec l'axe de la veine un angle θ_0 . Sitôt après, la molécule superficielle du jet de rang p-1 entre en collision avec la molécule mar-

quée p qui vient de céder sa quantité de mouvement à la molécule marquée p+1 et ainsi de suite.

S'il en est ainsi, ce sont les molécules de la couche capillaire du jet qui forment le flux moléculaire de l'intersurface du bassin. Soit alors M, de coordonnées semi-polaires R et θ , le centre de gravité à l'instant t d'une molécule superficielle du bassin, et $V_s = ds/dt = R(d\theta/dt)$ la vitesse tangentielle de cette molécule.

Soit O_1 le centre des coordonnées rectangulaires repéré, intersection de la normale en M avec l'axe O_2 de la veine orienté vers le bas. Les coordonnées rectangulaires de M dans le plan vertical axial sont

$$x = R \sin \theta$$
, $z = R \cos \theta$.

Les molécules superficielles du parallèle $R\sin\theta$ ont une masse $ma.2~\pi R\sin\theta$. La quantité de mouvement qu'elles possèdent provient de celle détenue par les molécules du périmètre d'impact. Et l'on a

$$ma.2\pi j \text{T}$$
, $= ma.2\pi j \frac{d\mathbf{Z}}{dt} = -ma.2\pi \text{R}$, $V_s = -ma.2\pi \text{R} \sin \theta \frac{ds}{dt}$,

c'est-à-dire

$$j\frac{dL}{dt} + R^2 \frac{d\theta}{dt} \sin \theta = 0;$$
 comme $R \sin \theta d\theta = dz;$ $j\frac{dZ}{dt} + R \frac{dz}{dt} = 0$ ou $jU_0 + RV_z = 0.$

Mais

$$dt = \frac{d\mathbf{Z}}{\mathbf{V}_1} = \frac{ds}{\mathbf{V}_2} = \frac{\mathbf{R} d\theta}{\mathbf{V}_2} = \frac{dz}{\mathbf{V}_2 \sin \theta}$$

O (I

$$\frac{\mathbf{R}\,d\theta}{\mathbf{V}_{c}} = \frac{dz}{\mathbf{V}_{c}\sin\theta} \qquad \text{ou} \quad dz = \mathbf{R}\sin\theta\,d\theta, \qquad dz = \mathbf{R}\,d\cos\theta.$$

 $()_{\Gamma}$

$$dz = d(R\cos\theta)$$
, d'où $R = Cte$.

On en déduit qu'au voisinage de l'impact de la veine, l'intersurface est une zone sphérique dont le centre est fixe à l'origine des coordonnées. On en conclut dans le cadre des hypothèses de départ que :

- 1º La composante verticale de la vitesse méridienne d'une molécule marquée à l'intersurface du bassin est ascendante et constante; elle est proportionnelle à la courbure de la zone, à la vitesse linéaire et au rayon de la veine.
 - 2º Le flux moléculaire superficiel du bassin est constant.
- 3º La somme algébrique des vitesses aérolaires de la veine et du bassin est nulle.
- 4º L'écoulement superficiel moléculaire du bassin satisfait au principe de la continuité comme celui du débit en volume. Ce n'est pas la même molécule marquée qui suit une méridienne, mais tout se passe comme si elle était la même.

5º L'écoulement superficiel du bassin se produit suivant une surface de révolution dont l'aire est minimale.

6º Les molécules qui se déplacent à la surface du bassin sont celles de la couche capillaire de la veine. Tout se passe comme si la percussion dépouillait la veine de sa légère pellicule superficielle. Pour la vérification expérimentale, on a cinématographié à 80 images/s la percussion en eau limpide d'une veine d'eau de 0,1 mm colorée à la gouache. On observe bien la présence à l'intersurface d'une pellicule colorée qui se termine par un anneau à section spirale.

La présente Note sur la cinématique moléculaire de surface précise ainsi en la confirmant une Note antérieure d'hydrodynamique sur la conservation de l'énergie superficielle d'une veine d'eau percutant un plan d'eau.

^(*) Séance du 29 février 1960.

HYDRAULIQUE. — Recherches sur l'action relative de la houle et du vent. Note de MM. Jean Larras et Albert Claria, transmise par M. Léopold Escande.

Exposé des résultats d'une première série d'expériences effectuée en soufflerie pour déterminer les coefficients de pression sur la surface d'une ondulation d'onde.

1. La répartition des pressions du vent relatif sur la surface instantanée, momentanément figée, de la houle cylindrique simple présente le plus vif intérêt pour l'étude mathématique de la formation et du développement de la houle sous l'action du vent.

Motzfeld a tenté d'en établir expérimentalement les lois au cours d'essais en soufflerie à l'Institut Kaiser-Wilhelm de Göttingen en 1937 (¹), puis Thijsse au cours d'essais dans un courant d'eau rectiligne uniforme au Laboratoire d'Hydraulique de Delft en 1952 (²).

Nous l'avons tenté à notre tour au cours d'essais en soufflerie à l'École Nationale Supérieure d'Électrotechnique, d'Électronique et d'Hydraulique de Toulouse en 1959.

2. Nous avons représenté la surface momentanément figée de la houle par un modèle en bois verni de 1,00 m de long dans la veine d'une soufflerie de 80 ch de 2,40 m de diamètre, entre deux joues de guidage distantes de 0,80 m. Le rôle de ces joues est de maintenir sur le modèle un écoulement plan parallèle en lui donnant les propriétés de l'allongement infini.

Le modèle comportait cinq ondulations identiques de longueur d'onde $2 L = 0.20 \,\mathrm{m}$ sur les deux faces, de façon à ne pas introduire d'erreurs appréciables sur l'incidence d'attaque du vent $(I = 0^{\circ})$ et, par suite, dans les mesures de pression effectuées le long de l'ondulation centrale.

Le modèle avait une surface vernissée en forme d'une trochoïde, comme la surface libre de la houle cylindrique simple parfaitement pure (3) avec des ondulations de creux 2 h = 10 mm (cambrure 5 %).

Nous avons utilisé 21 prises de pression équidistantes de 10 mm, d'un bout à l'autre de l'ondulation centrale, le long d'une bande métallique de 3 cm de large encastrée dans le bois et parfaitement arasée par rapport à lui.

Nous avons contrôlé, d'autre part, le bon écoulement de l'air le long de la maquette au moyen de quatre prises supplémentaires situées de part et d'autre de l'ondulation centrale (4).

3. Nos essais ont montré que la pression du vent sur la surface libre de la houle momentanément figée valait (à quelques pour-cent près).

$$\rho = K \frac{\varpi}{2g} V_0^2, \qquad \text{avec} \qquad K = \left(\frac{V}{V_0}\right)^2,$$

V₀, vitesse à l'infini amont;

V, vitesse au point considéré; σ, poids volumique de l'air

pour six vitesses de vent (relatif) V₀ comprises entre 11,1 et 37,4 m/s avec

K = 0.88	pour	$x = 0, 0 \times 2 L$
1	>>	0,2×2L
1,34))	$0,4 \times 2$ L
1,47))	$0.5 imes 2\mathrm{L}$ (crête)
1,34	1)	σ , $6 imes 2$ L
1,01))	m 0.8 imes 2~L
0,89))	$1 \times 2L$ (creux)

x, distance de la prise de pression au creux amont.

Nos essais concluent donc à la répartition presque symétrique des pressions du vent sur la surface libre de part et d'autre des crêtes alors qu'il y avait répartition dissymétrique, malgré la symétrie de la surface libre, dans les essais de Motzfeld et de Thijsse. Mais la dissymétrie constatée par ces deux auteurs provenait peut-être d'une trop forte cambrure de houle (5) et plus probablement d'une orientation différente de l'incidence nulle du modèle par rapport à la direction générale du vent à l'infini (faute de l'égalisation parfaite des débits qui résulte de l'emploi d'une maquette image symétrique de la maquette de mesure).

Nos essais concluent par ailleurs à l'existence de plus fortes dépressions sur les crêtes que de surpressions dans les creux. Ces résultats s'apparentent à ceux de Motzfeld et de Thijsse sur le plan qualitatif, mais il s'en écartent sur le plan quantitatif (sous la forme, surtout, d'un déplacement du zéro) pour les mêmes raisons sans doute que celles déjà signalées précédemment pour la dissymétrie des pressions de part et d'autre des crêtes.

- (1) Z. Angew. Math. u Mech., cahier 4, août 1937.
- (2) Gravity Waves, Circ. 521 Nat. Bureau of Standards, Depart. of Commerce, U. S. A., 1952.
- (4) Il n'est à vrai dire pas possible de parler de houle cylindrique simple parfaitement pure en présence du vent, mais celui-ci ne modifie pas la forme de la surface libre d'une façon qui influe notablement sur les conditions d'écoulement, et sur la répartition des pressions, du vent en surface.
- (4) 2e creux, 2e crête, 4e crête, 5e creux (en partant de l'amont, et en considérant le bord d'attaque du modèle comme le 1er creux).
- (5) 2 L = 0,15 m, 2 h = 14,5 mm. Cambrure voisine de 10 %, supérieure aux cambrures usuelles des lames de tempête.

ASTROPHYSIQUE. — Sur quelques spectres de nébuleuses obtenus à l'aide de la caméra électronique. Note de M^{11e} Marguerite Chopinet et M^{me} Renée Duflot, présentée par M. André Danjon.

Nous avons obtenu à l'Observatoire de Haute-Provence, des spectres de nébuleuses galactiques et extragalactiques. Le dispositif utilisé comprend la caméra électronique de A. Lallemand adaptée au télescope de 120 cm. Les caractéristiques optiques de l'ensemble ont déjà été décrites (¹). Durant cette dernière mission (décembre 1959-janvier 1960) nous avons réalisé un très bon vide dans le tube électronique, vide bien supérieur à celui que nous avions observé auparavant. Par suite, la sensibilité des photocathodes s'est avérée presque constante et les spectres obtenus présentent une tache ionique tout à fait négligeable.

Nous décrivons ici certains des spectres étudiés dans ces conditions.

a. Nébuleuses planétaires. — 1º La nébulosité de NGC 1514 a été peu observée parce que très faible : sa magnitude globale est 10,8, mais elle est relativement étendue 2' \times 1',5. Sur un cliché de 30 m pris avec la caméra électronique, nous trouvons, en émission, les raies [O III] 5 007 et 4 959 et H₃ (coupée en partie par un défaut de la plaque). Cette dernière raie est particulièrement faible par rapport à celles de [O III]. Une pose de 4 h sur 103 aF fait seulement apparaître 5 007, une trace de 4 959 et H_z, très fine au milieu de la raie d'absorption du noyau. H_z n'apparaît pas sur le cliché électronique pour la raison que nous expliquerons plus loin; mais l'absence totale de H_{β} sur le cliché normal indique un décrément de Balmer particulièrement grand.

2. NGC 2 371-2 fait également partie des nébuleuses planétaires à faible brillance de surface : magnitude globale, 13,0; diamètre apparent, $1' \times 0'$,5. La caméra électronique donne en 10 m les raies de [O III] 5 007 et 4 959, H₃, He II 4 686, [A IV] 4 740 et 4 711 et H₇. En 30 m, on voit de plus H₂, He II 5 411, [O III] 4 363, He II 4 542 (trace) et enfin H₅ dans la partie du spectre qui n'est plus au point. Sur un cliché ordinaire de 4 h 30 m sur 103 α F, He II 5 411 ne figure pas, mais on trouve la partie rouge du spectre avec H₂, [N II] 6 584 et 6 548, [S II] 6 731 et 6 717.

3. Le spectre du noyau de NGC II 1 747 ($m_{\rm pr}=15,0$) apparaît sur un cliché de 15 m : spectre continu faible auquel viennent s'ajouter deux intenses régions d'émission : 5 802-5 812 de C IV et la large bande signalée par Wright entre 4 640 et 4 700, due très probablement à C III, C IV, N III et He II. Le spectre nébulaire, entre les raies de l'hydrogène, montre He I 5 876, [O III] 5 007, 4 959 et 4 363, He II 4 686.

Des mesures de vitesses radiales seront faites ultérieurement sur ces clichés.

b. Nébuleuses extragalactiques. - Nous avons observé principalement

les nébuleuses en émission NGC 1 068 et NGC 2 782; ces galaxies figurent dans une liste de nébuleuses particulières donnée par Seyfert en 1943 (2).

La nébuleuse NGC 1068 a une magnitude photographique globale de 10,0 et une magnitude visuelle globale égale à 8,9. Son diamètre apparent est de 2',5 × 1',7. Le cliché ci-contre a été obtenu en 5 minutes de pose. On voit que les raies H₃, 4959 [O III] et 5 007 [O III] sont très larges (130 μ sur la plaque, soit 1500 km/s en moyenne). La cause de cet élargissement est encore inconnue à l'heure actuelle. On distingue d'autres raies en émission, telle 4686 He II et la raie du ciel nocturne 5577 [O I]. Sur le cliché original de nombreuses raies d'absorption fines sont visibles.

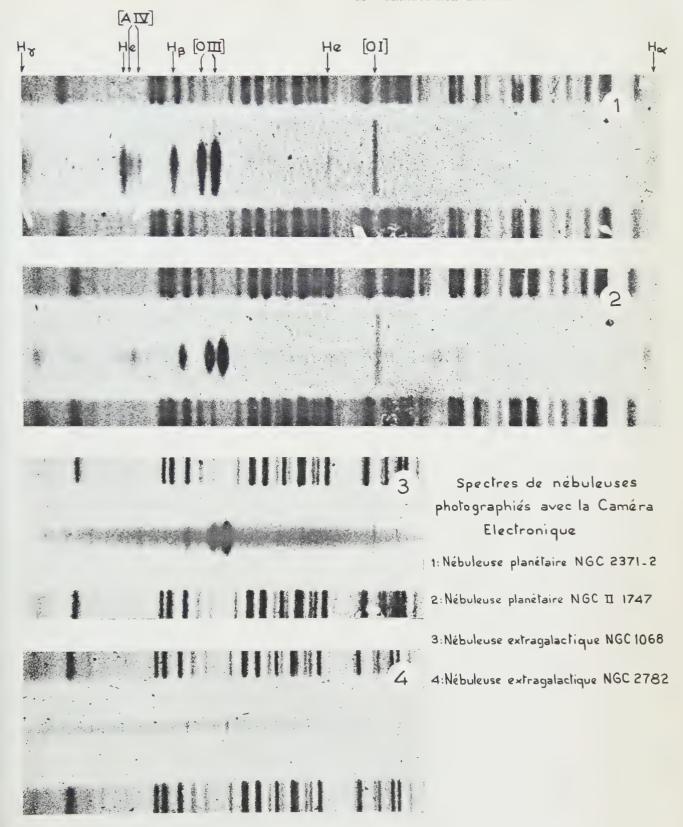
Le spectre de la nébuleuse NGC 2 782 a été obtenu en 15 minutes de pose. Sa magnitude photographique est 12,4, son diamètre apparent est assez faible (environ 1',8 × 1',8, d'après le catalogue Becvar). Les raies d'émission sont fines et très inclinées, ce qui traduit une importante vitesse de rotation. Nous nous proposons de mesurer cette vitesse et d'en déduire la masse de la galaxie. La prise de ce cliché nous a permis d'apprécier le grand avantage de la méthode électronique sur la photographie classique. En effet, une pose de 5 h 15 m sur une plaque 103 aF n'a donné aucun résultat dans le domaine spectral précédemment cité; on y observe, par contre, les raies H_z et [N II] : ces raies n'ont pu être mises en évidence avec la caméra électronique; ceci s'explique simplement par le manque de sensibilité dans le rouge du lot de photocathodes utilisées.

Ce fait ne constitue pas un inconvénient puisqu'on sait fabriquer à l'Observatoire de Paris des couches sensibles dans le rouge. Il serait très intéressant de comparer les vitesses de rotation données par les diverses raies d'une même nébuleuse. Le domaine des raies d'absorption H et K doit également être exploré électroniquement; l'optique du spectrographe E, actuellement associé à la caméra électronique n'est pas corrigée dans ce domaine spectral. Un nouveau spectrographe, adaptable au foyer coudé du télescope de 193 cm permettra de faire l'étude spectrale des nébuleuses entre 3 700 et 5 200 Å.

Ce travail a été exécuté avec la collaboration de MM. José Daguillon et Robert Duflot.

⁽¹⁾ Comptes rendus, 246, 1958, p. 2342.

⁽²⁾ Ap. J., 97, 1943, p. 28.





RELATIVITÉ. — Sur les équations de mouvement en théorie de Jordan-Thiry, par la méthode du tenseur impulsion-énergie. Note de M^{me} Aline Surin, présentée par M. Louis de Broglie.

Cette Note a pour but d'expliciter certains résultats affirmés dans la précédente (1). Nous emploierons les mêmes notations. Nous voulons établir les équations de mouvement de N domaines intérieurs, en utilisant les équations de champ du cas intérieur.

1. Développements limités des $\gamma_{\alpha\beta}$. — Rappelons les hypothèses faites : τ^{o} $\gamma_{\mu\nu} = \tau_{\mu\nu} + O(\lambda)$ $(\lambda = \tau/c, \mu, \nu, \alpha, \beta = 0, \tau, 2, 3, 4)$, où $\eta_{\mu\nu}$ est défini par

$$\eta_{i'j'} = -\delta_{i'}^{j'} \quad (i',j'=0,1,2,3), \qquad \eta_{k\mu} = \delta_{i}^{\mu}.$$

2º Le champ est quasi galiléen : les $\gamma_{\mu\nu}$ admettent un développement limité suivant les puissances de λ^2 .

3º Le champ a un comportement asymptotique euclidien. Du développement de $\gamma_{\mu\nu}$ en première approximation $[\gamma_{\mu\nu} + \alpha_{\mu\nu} \lambda^{\rho} + O(\lambda^{\rho-4})]$, on déduit celui de $\gamma^{\mu\nu}$ en utilisant la relation $\gamma_{\mu\rho} \gamma^{\rho\nu} = \hat{c}^{\nu}_{\nu}$.

Les équations de champ dans le cas intérieur s'écrivent

$$\Theta^{\alpha\beta} \!\equiv\! S^{\alpha\beta} \, \sqrt{\gamma} \qquad (\Theta^{\alpha\beta} \!\equiv\! T^{\alpha\beta} \, \sqrt{\gamma}),$$

 $S^{\alpha\beta}$ étant le tenseur conservatif d'Einstein.

Après un calcul classique de $\sqrt{\gamma} S^{\alpha\beta}$ en coordonnées isothermes et un calcul direct de $\Theta^{\alpha\beta}$ [déterminé dans une précédente Note (2)], les équations de champ du cas intérieur s'écrivent

$$\begin{cases} \Delta\Gamma^{43} = 16\pi \, \mathrm{G} \, \rho - \lambda^2 + \mathrm{O}(\lambda^4), & -\Delta\Gamma^{00} = 4\pi \left(\frac{\mu^2}{\rho}\right) \lambda^2 + \mathrm{O}(\lambda^4), \\ -\Delta\Gamma^{A3} = 16\pi \, \mathrm{G} \, \rho \dot{x}^A \lambda^3 + \mathrm{O}(\lambda^5), & -\Delta\Gamma^{03} = -8\pi \, \sqrt{\mathrm{G}} \, \mu \lambda^2 + \mathrm{O}(\lambda^5), \\ \Delta\Gamma^{AB} = & \mathrm{O}(\lambda^4), & -\Delta\Gamma^{0A} = 8\pi \, \sqrt{\mathrm{G}} \, \mu \dot{x}^A \lambda^3 + \mathrm{O}(\lambda^5). \end{cases}$$

Désignons par U le potentiel newtonien créé par l'ensemble des N domaines intérieurs, au point considéré :

$$\Delta U = -4\pi G \varrho$$
.

Désignons de même par V, W, P', Q' les potentiels satisfaisant respectivement aux équations

$$\Delta V = 4\pi \mu, \qquad \Delta W = -4\pi \frac{\partial^2}{\partial}, \qquad \Delta P^{\lambda} = 4\pi \mu \dot{x}^{\lambda}, \qquad \Delta Q^{\lambda} = 4\pi G \rho \dot{x}^{\lambda}.$$

Nous désignerons par U_s , V_s , W_s , P_s^{Λ} , Q_s^{Λ} , les potentiels créés respectivement par le $s^{\text{ième}}$ corps, au point considéré.

En vertu des hypothèses rappelées au début et des développements (I),

D'où

on peut conclure

$$\begin{cases} \Gamma^{\downarrow \flat} = \mathrm{I} + 4\,\mathrm{U}\,\lambda^2 + \mathrm{O}\,(\lambda^{\flat}), & \Gamma^{\theta\theta} = -\mathrm{I} + \mathrm{W}\lambda^2 & + \mathrm{O}\,(\lambda^{\flat}), \\ \Gamma^{\flat A} = & 4\,\mathrm{Q}^A\,\lambda^3 + \mathrm{O}\,(\lambda^{\flat}), & \Gamma^{\theta\flat} = & -2\,\sqrt{\mathrm{G}}\,\,\mathrm{V}\lambda^2 + \mathrm{O}\,(\lambda^{\flat}), \\ \Gamma^{AB} = -\frac{\mathrm{F}}{\mathrm{O}}_A^B & + \mathrm{O}\,(\lambda^{\flat}), & \Gamma^{\theta\Lambda} = & -2\,\sqrt{\mathrm{G}}\,\,\mathrm{P}^A\,\lambda^3 + \mathrm{O}\,(\lambda^{\flat}). \end{cases}$$

Étant donnés les développements (I') et les hypothèses faites au début, on peut poser (3)

$$\begin{cases} \gamma_{44} = I & +\alpha_{44} \; \lambda^2 + O\left(\lambda^4\right), & \gamma_{00} = -I + \alpha_{00} \; \lambda^2 + O\left(\lambda^4\right), \\ \gamma_{4A} = & \alpha_{4A} \; \lambda^3 + O\left(\lambda^5\right), & \gamma_{04} = & \alpha_{04} \; \lambda^2 + O\left(\lambda^4\right), \\ \gamma_{AB} = -\tilde{o}_A^B + \alpha_{AB} \; \lambda^2 + O\left(\lambda^6\right), & \gamma_{0A} = & \alpha_{0A} \; \lambda^3 + O\left(\lambda^5\right). \end{cases}$$

Par comparaison de (I') et (II), on déduit que les développements (II) sont bien déterminés par

(III)
$$\begin{cases} W = \alpha_{44} - 2 \alpha_{00}, & \alpha_{0A} = 2 \sqrt{G} P^A, \\ 4 U = \alpha_{00} - 2 \alpha_{44}, & \alpha_{04} = -2 \sqrt{G} V, \\ 3 \alpha_{AB} = \delta^B_A (W - 4 U), & \alpha_{4A} = 4 Q^A. \end{cases}$$

2. Équations de mouvement en première approximation par la méthode du tenseur impulsion-énergie (4). — $S^{\alpha\beta}$ étant conservatif, on a

$$D_{\alpha}\left(\frac{\Theta_{\lambda}^{\alpha}}{\sqrt{\gamma}}\right) = 0.$$

Ce sont les équations de mouvement en un point de densité de matière p et de densité de charge μ . Elles peuvent s'écrire

$$\frac{d}{dt}\Theta_{\Lambda}^{4} = \frac{c}{2}\Theta^{\alpha\beta}\partial_{\Lambda}\gamma_{\alpha\beta}.$$

Elles se traduisent en première approximation par

$$\rho \frac{d^2 x^{\Lambda}}{dt^2} = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{8G} \frac{\mu^2}{\rho} + \frac{\rho}{4} \right) \partial_{\Lambda} (2U + W) + \rho \partial_{\Lambda} U + \mu d_{\Lambda} V + O\left(\frac{1}{c^2}\right).$$

En intégrant (2) sur le $k^{\text{lème}}$ domaine intérieur C_k , on obtient les équations de mouvement de C_k , en première approximation.

3. Cas particulier : le domaine intérieur C_k (de masse m_k et de charge e_k) présente la symétrie sphérique. — Désignons par G_k , de coordonnées $\binom{\xi^{\Lambda}}{k}$, le centre de gravité de C_k . Les densités ρ et μ dépendent uniquement de r sur C_k (r étant la distance d'un point variable de C_k à G_k). On a alors

$$\int_{c_k} \rho(r) (x^{\lambda} - \tilde{\xi}^{\lambda}) dc = 0.$$

$$\int_{c_k} \rho(r) \frac{d^2 x^{\lambda}}{dt^2} ds = m_k \tilde{\xi}^{\lambda},$$

Uk étant uniquement fonction de r, on peut conclure

$$\int_{\epsilon_k}^{\bullet} \rho(r) \, \partial_{\Lambda} \mathbf{U}_k \, d\epsilon \equiv 0.$$

Désignons par $\tilde{\partial}_{\Lambda}$ U_q la valeur de ∂_{Λ} U_q , au point G_k . En appliquant la formule des accroissements finis à ∂_{Λ} U_q , on trouve

$$\int_{C_k} \rho(r) \, \partial_{\mathbf{A}} \mathbf{U}_q \, ds = m_k \, \widetilde{\partial}_{\mathbf{A}} \, \mathbf{U}_q.$$

En faisant d'autres remarques analogues, les équations de mouvement de C_k peuvent s'écrire

$$(3) \quad m_k = \sum_{q \neq k} \tilde{\partial}_{\Lambda} \left[\frac{2}{3} \left(\frac{1}{8G} \int_{C_{\mathbf{v}}} \frac{\mu^2}{\rho} d\rho + \frac{m_k}{4} \right) (2 \mathbf{U}_q + \mathbf{W}_q) + m_k \mathbf{U}_q + e_k \mathbf{V}_q \right] + \mathcal{O}\left(\frac{1}{c^2} \right).$$

Dans le cas où μ/ρ est constant sur C_k , donc est égal à e_k/m_k , on a

$$\int_{C_k} \frac{\mu^2}{\rho} \, d\nu = \frac{(e_k)^2}{m_k}.$$

Les équations de mouvement de Ck s'écrivent alors

(4)
$$m_k \ddot{\xi}^{\Lambda} = \sum_{q_{\pi^{+}k}} \tilde{\partial}_{\Lambda} \left[\frac{2}{3} \left(\frac{(e_k)^2}{m_k} + \frac{m_k}{4} \right) (2 \mathbf{U}_q + \mathbf{W}_q) + m_k \mathbf{U}_q + e_k \mathbf{V}_q \right] + \mathcal{O}\left(\frac{\mathbf{I}}{c^2} \right) \right]$$

Nous remarquons que les équations de mouvement de C_k se traduisent par les équations de mouvement de G_k ; elles ne dépendent pas du rayon de C_k , mais seulement de e_k et m_k .

Nous pouvons donc conclure que les équations (4) sont, en première approximation, les équations de mouvement d'une particule matérielle G_k [de coordonnées $\binom{\xi^k}{k}$, de masse m_k et de charge e_k], en présence de (N-1) domaines C_q .

Dans le cas où les domaines C_q (de masse m_q , de charge e_q et de centre de gravité G_q) présentent aussi la symétrie sphérique :

$$V_q = \frac{G m_q}{r_q}, \quad V_q = -\frac{e_q}{r_q}, \quad W_q = \frac{(e_q)^2}{m_q} \frac{1}{r_q}.$$

En donnant à U_q , V_q et W_q les valeurs précédentes, on peut donc considérer que les équations (4) sont, en première approximation, les équations de mouvement de N particules matérielles G_s (s = 1, ..., N), de masse m_s et de charge e_s . Nous retrouvons les mêmes équations que celles obtenues par la méthode des singularités (1).

- (1) Comptes rendus, 249, 1959, p. 2279.
- (2) A. Surin, Comptes rendus, 247, 1958, p. 2304.
- (*) Les développements limites trouvés pour γ_{0A} et γ_{04} sont différents de ceux posés par F. Hennequin, *Thèse*, Gauthier-Villars, Paris, 1956, p. 68. En prenant, comme F. Hennequin, la notation $x^i = t$ (au lieu de $x^i = ct$, dans ce travail), nous trouvons

$$\gamma_{0A} = \alpha_{0A} \lambda^3 + O(\lambda^5), \quad \gamma_{04} + \alpha_{04} \lambda + O(\lambda^2).$$

(4) La méthode est celle employée par F. Hennequin, mais les résultats sont différents à cause des différences signalées dans (3).

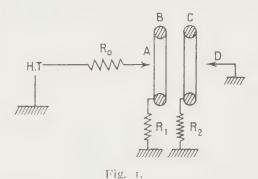
- ÉLECTRICITÉ. Décharge filiforme émise par une pointe fine portée à haute tension positive par rapport à un plan. Note (*) de M. MAURICE SKOWRONEK, présentée par M. Gustave Ribaud.
- 1. Introduction. Une pointe métallique est portée à une haute tension positive par rapport à un plan. Lorsque la tension monte, on observe la succession des phénomènes suivants : des impulsions brèves et séparées, puis des impulsions suivies d'un train d'impulsions rapprochées et plus petites et la formation de canaux de décharge; l'effet couronne continu apparaît enfin; cette couronne se traduit par une luminescence entourant la pointe et ne s'étendant qu'à quelques millimètres. Le courant atteint une centaine de microampères après quoi le claquage survient. L'étude du claquage montre qu'il est précédé de décharges pilote, bien canalisées et très rapides (108 cm/s) (1). Notre travail a consisté à stabiliser le régime précédant habituellement le claquage. Au lieu de canaux fugitifs, nous obtenons en permanence une décharge rectiligne fine. Le claquage ne se produit plus. Ce régime permet de passer sans discontinuité de courants de l'ordre de 100 "A à ceux de plusieurs centaines de milliampères. Nous ne sommes alors limités que par la puissance des générateurs et la fusion des pointes.

Ce phénomène est aisément obtenu avec des pointes dont le rayon de courbure à l'extrémité est inférieur à 50μ .

2. Dispositif d'obtention des jets filiformes de gaz ionisés. — On remplace le plan précédent par un système d'anneaux qui permet le passage du jet de gaz et sa prolongation sur 3 ou 4 cm. Les pointes utilisées sont en tungstène; leur rayon de courbure est en général inférieur à 1 μ; les pointes les plus fines atteignent 0,3 μ. Elles sont obtenues par polissage électrolytique à partir de tiges de 1,5 mm de diamètre; leur surface est donc bien lisse et brillante. Les valeurs des résistances R₀, R₁, R₂ (fig. 1) sont déterminées par tâtonnement; elles dépendent de la nature du gaz et de la pression pour chaque gaz. En pratique, nous conservons les mêmes valeurs pour un gaz déterminé. Les résistances ont une valeur de plus en plus élevée quand on passe de l'hydrogène, à l'air et à l'argon. Les gaz étudiés n'ont pas été spécialement purifiés : ce sont des gaz industriels.

Seule la pointe A est vraiment fine; la forme de l'électrode collectrice D n'a que peu d'importance. On peut d'ailleurs supprimer D; à ce moment, le jet lumineux de gaz ionisé s'évanouit dans l'espace. Tout l'ensemble A, B, C, D (fig. 1) est enfermé dans une enceinte de laiton dans laquelle la pression peut être variée de 10⁻² mm Hg à 10 kg/cm². Le dispositif électrique est naturellement isolé de l'enceinte par un cylindre de silice. Des sorties étanches, isolées à la haute tension, et résistantes à la température jusqu'à 400° permettent de faire les mesures et d'introduire

les tensions. Des fenêtres planes et optiquement traitées assurent la prise de photographies et de spectrogrammes. L'observation du phénomène au télémicroscope a confirmé que toute la décharge passe bien par l'extrémité la plus fine de la pointe et qu'elle ne recouvre pas la pointe. Le diamètre



de la décharge en avant de la pointe est évalué à 10 μ (fig. 2). Une circonstance favorable nous en a administré la preuve : pour des courants élevés (10 mA) dans l'hydrogène, la pointe s'étire sous les effets conjugués



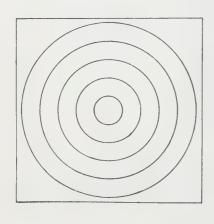
Fig. 2.

de la chaleur qui ramollit le métal et de la force exercée par le champ électrique; on peut suivre alors la lumière qui se déplace avec la pointe.

3. Pincement des lignes de force. — Nous avons réalisé une cible comportant cinq zones concentriques isolées les unes des autres (fig. 3). La pointe est sur l'axe de l'ensemble à 1 cm du plan des anneaux.

Un commutateur permet de mesurer successivement le courant qui passe dans chacune des zones. Pour une même pointe, nous obtenons soit l'effet couronne normal, soit le jet pincé en variant légèrement le courant.

Le courant total pour lequel on passe d'un régime à l'autre est inférieur à 15 \mu A. Dans cette disposition la tension est environ 7 kV, le courant dans le régime pincé est supérieur à 20 \mu A. Le résultat principal réside dans la distribution radiale du courant (fig. 4). Les courbes indiquent l'intensité par centimètre carré qui passe dans chaque zone. On a ramené à une valeur arbitraire 100 celle qui passe dans la zone centrale. La courbe A



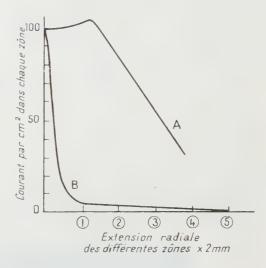


Fig. 3.

Fig. 4.

est relative à l'effet couronne ordinaire. La courbe B concerne le régime de jet filiforme. Le courant n'est donc pas transporté de la même manière dans un cas et dans l'autre.

Le régime B est donc causé par une forte concentration des ions; dès qu'on atteint cette concentration, le canal se forme et reste stable. Cette formation s'accompagne toujours d'une augmentation de courant.

Dans une prochaine publication, nous examinerons quelques propriétés de cette décharge.

- (*) Séance du 29 février 1960.
- (1) L. B. LOEB, Basic processes of gaseous Electronics.

(Laboratoire des Hautes Tensions, Bellevue.)

ÉLECTRICITÉ. — Étouffement de la contre-émission dans l'air comprimé. Application aux générateurs de haute tension et aux électrofiltres. Note rectificative de M. Nguyen-Trinh-Dzoahn, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans notre récente Note (1), figure à la 24e ligne la formule suivante :

$$l_{\text{aver C. E.}} = l_{\text{saus C. E.}} \frac{\sqrt{\tau} - 1}{\sqrt{\tau} + 1},$$

or il fallait lire

$$I_{\text{avec C, E}} = I_{\text{sans C, E}} \frac{1 - \sqrt{\tau}}{1 + \sqrt{\tau}}$$

car nous avons désigné par τ (taux de contre-émission) le rapport du courant de contre-émission J_2 dû à l'émission de la couche isolante sur la paroi interne du cyclindre périphérique, au courant excitateur J_4 , dû à l'émission du fil axial. Dans ces conditions :

- $\tau = k_+ \rho_+ / k_- \rho_-$ quand le fil axial est porté au potentiel négatif (k_-, ρ_-) sont respectivement la mobilité et la charge d'espace relatives aux ions négatifs);
- $\tau = k \ \varepsilon / k_+ \varphi_+$ quand le fil axial est porté au potentiel positif (k_+, φ_+) sont respectivement la mobilité et la charge d'espace relatives aux ions positifs);

$$0 \leq 7 \leq 1$$
.

Cette définition a été prise antérieurement à l'envers, pour la commodité du calcul, par certains auteurs (²). Il nous semble donc utile de la rectifier pour éviter des malentendus. A l'avenir, une notation cohérente sera adoptée.

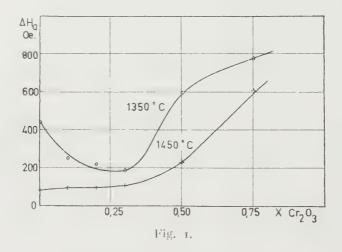
- (1) NGUYEN-TRINH-DZOANH, Comptes rendus, 250, 1960, p. 1001.
- (2) M. PAUTHENIER, R. COCHET et J. DUPUY, Comptes rendus, 143, 1956, p. 1606.

MAGNÉTISME. — Influence de la porosité sur la largeur de la courbe d'absorption du grenat d'yttrium pur et substitué par Cr et Al. Note (*) de MM. Roger Vautier et André-Jean Berteaud, transmise par M. Louis Néel.

La largeur ΔH_n de la courbe de résonance diminue avec la porosité pour le grenat pur et pour les grenats substitués par Cr ou Al. A porosité égale, Al diminue ΔH_n , Cr augmente ΔH_n .

Dans une Note précédente (¹), nous avons signalé l'existence d'un minimum de largeur ΔH_a des courbes d'absorption des composés substitués (5-x) Fe₂O₃, x Cr₂O₃, 3 Y₂O₃ en fonction de x. Dans les conditions de préparation utilisées, ce minimum avait lieu pour x=0,3, et nous avions suggéré que son existence pouvait s'expliquer par celle d'un maximum de densité pour la même composition.

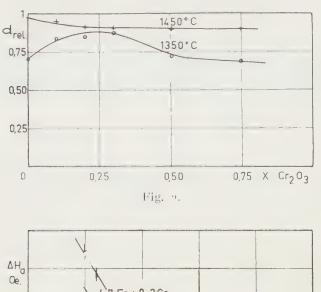
Nous rendons compte ci-dessous des nouveaux résultats que nous avons obtenus en ce qui concerne l'influence de la porosité sur la largeur ΔH_n . Les échantillons précédemment étudiés (4) (courbe 1350° C, fig. 1) ont

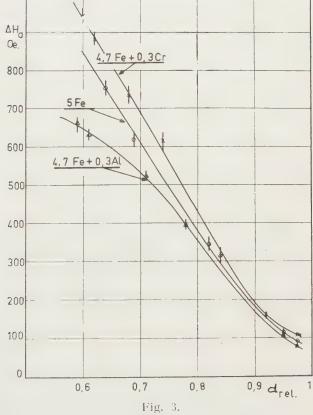


subi un nouveau traitement thermique de 4 h, à 1450° C, en atmosphère d'oxygène. On constate la disparition du minimum (courbe 1450° C, fig. 1), ΔH_a croissant continûment avec x. Dans les deux cas, pour x > 0,3, l'augmentation de ΔH_a est très rapide, ce qui semble correspondre à l'existence d'une deuxième phase signalée par G. Villers et J. Loriers (²). La figure 2 montre l'augmentation de la densité relative (rapport de la densité apparente à la densité théorique) obtenue par le recuit à 1450° C.

La figure 3 rend compte d'une étude systématique de l'influence de la porosité sur ΔH_n pour le grenat d'yttrium pur, et pour le grenat d'yttrium dans lequel on a substitué à 0,3 mol de Fe₂O₃, soit 0,3 mol de Cr₂O₃, soit 0,3 mol de Al₂O₃. Les différents échantillons ont été préparés par

coprécipitation, et chacun étant traité 4 h en atmosphère d'oxygène, les différentes densités ont été obtenues en variant la température du traitement entre 1200 et 1400° C. Les points correspondant à la densité rela-





tive de 0,97 ont été obtenus en faisant subir aux échantillons traités à 1400° C un nouveau traitement à 1450° C.

La variation de ΔH_a observée pour le grenat d'yttrium pur concorde avec celle signalée par Rodrigue et ses collaborateurs (3) pour une gamme

de densités relatives plus restreinte. On observe de plus qu'à densité relative égale, la substitution de Al³⁺ favorise toujours l'obtention d'un ΔH_a plus faible, contrairement à ce qui est obtenu avec une substitution de Cr³⁺. Cette observation nous a incités à faire une étude complète de la substitution de Fe³⁺ par Al³⁺ dont il sera rendu compte par ailleurs. Nous signalons cependant que pour obtenir la même densité relative dans le cas d'un grenat substitué par Al³⁺, il faut généralement le traiter à une température plus élevée que le grenat d'yttrium pur.

Tous les matériaux étudiés ont été préparés au Laboratoire par G. Villers

avec le concours de J. Loriers.

(*) Séance du 29 février 1960.

(1) R. VAUTIER et A.-J. BERTEAUD, Comptes rendus, 247, 1958, p. 1574.

(2) G. VILLERS et J. LORIERS, Comptes rendus, 245, 1957, p. 2033.

(3) G. P. Rodrigue, J. E. Pippin, W. P. Wolf et C. L. Hogan, I. R. E. Trans. on Microwave Th. and Techn., 6, no 1, janvier 1958, p. 83-91.

(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, Bellevue, Seine-et-Oise.) OPTIQUE. — Étude optique de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde de germanium vitreux non stæchiométrique. Note (*) de M. Vittorio Garino Canina et M^{lle} Jeanine Denoncia, présentée par M. Gustave Ribaud.

On étudie la disparition progressive d'une bande absorbante à 2 450 Å dans l'oxyde de germanium vitreux non stœchiométrique lors de traitements thermiques en présence d'oxygène. La saturation en oxygène qui a lieu dans ces conditions est attribuée à une diffusion d'oxygène via des lacunes anioniques. L'énergie d'activation qu'on a déterminée pour cette diffusion est d'environ 1,2 eV.

L'un de nous a montré précédemment (¹) que la bande d'absorption vers 2 450 Å de l'oxyde de germanium vitreux peut être blanchie par traitement thermique à l'air.

Rappelons brièvement quelques-unes des propriétés essentielles de cette bande (fig. 1).

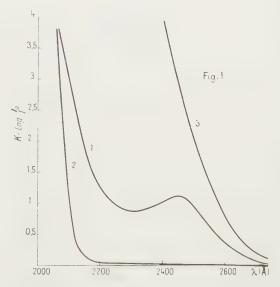


Fig. 1. — Courbes d'absorption d'un échantillon de GeO_2 vitreux d'épaisseur 20 μ . Courbe 1 : Après fusion à 1470° C.

» 2 : Après blanchiment total par traitement prolongé à l'air à 450° C.

3 : Après traitement réducteur à l'hydrogène à 400° C et recuisson en atmosphère d'argon.

1. On l'obtient quand l'oxyde est fondu à une température élevée (1400-1500°C) et le pic est d'autant plus haut que la température de fusion est plus élevée : on a affaire probablement à une décomposition thermique de l'oxyde avec perte d'oxygène.

2. On peut l'augmenter par traitement réducteur ménagé d'une lamelle de verre GeO₂ (par exemple traitement à 400° C dans une atmosphère d'hydrogène pendant 30 mn). Si le traitement réducteur est de plus en plus prolongé, le pic d'absorption augmente au point que, sous les épaisseurs

utilisées (20µ), on n'observe plus qu'une coupure apparente du côté grandes longueurs d'onde par rapport au maximum (fig. 1, courbe 3).

3. On peut la diminuer ou l'éliminer totalement par traitement à l'air (fig. 1, courbe 2). Un traitement en atmosphère d'argon n'a aucun effet sur la hauteur du pic.

Dans les cas 1 et 2 le résultat obtenu est une matière présentant un écart à la composition stœchiométrique dans le sens d'un défaut d'oxygène. Dans le cas 3, lors du traitement à l'air, l'oxyde non stœchiométrique tend à se saturer en oxygène.

Une étude a été faite de la disparition progressive de la bande absorbante par traitement oxydant à différentes températures.

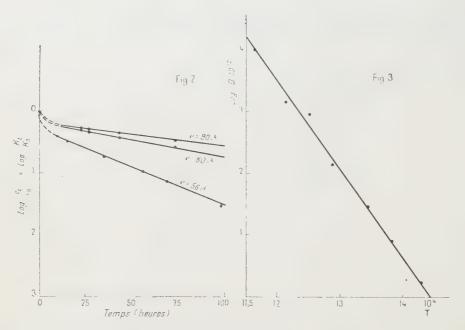


Fig. 2. — Courbes $\text{Log } K_t/K_0 = \text{Log } C_t/C_0$ pour trois lamelles de GeO_2 vitreux d'épaisseur 56,80 et 90 μ en fonction du temps de traitement à l'air à 500° C. Fig. 3. — Courbe montrant la variation du logarithme

du coefficient de diffusion en fonction de 104/T.

Pour chaque température on a tracé les courbes $\operatorname{Log} K_t/K_0$ en fonction du temps t (K_0 étant le coefficient d'absorption à 2 450 Å avant traitement, K_0 le coefficient d'absorption pour la même longueur d'onde après le temps t de traitement). Ces courbes sont représentées dans la figure 2. Les mêmes ordonnées représentent aussi les logarithmes des rapports \overline{C}_t/C_0 où \overline{C}_t est la concentration moyenne en centres absorbants après un temps t de traitement, C_0 la concentration initiale supposée uniforme. L'allure des courbes suggère que le phénomène est un phénomène de diffusion. On peut alors calculer un coefficient de diffusion D

d'après la pente de la courbe dans sa région droite (1):

(a)
$$D = -\frac{e^2}{\pi^2} \frac{\Delta \left[\log \frac{\overline{C}_t}{\overline{C}_0} \right]}{\Delta t}.$$

Les expériences sont faites sur plusieurs lamelles d'épaisseurs comprises entre 50 et 100 μ , ceci pour chaque température. On prend comme valeur de D pour une température donnée la moyenne entre ces valeurs [la dispersion, due aux erreurs expérimentales, des valeurs de D calculées à l'aide de (a) pour des épaisseurs différentes et une même température est d'environ 20 %]. On construit alors la courbe Log D en fonction de 1/T; on a sensiblement une droite (fig. 3) dont la pente nous permet le calcul de l'énergie d'activation,

$$D = D_0 e^{-\frac{W}{KT}}.$$

On a ainsi déterminé W = 1,2 eV + 0,1.

La valeur de D₀ qu'on peut calculer est de l'ordre de 10⁻³ mais elle est connue avec une très mauvaise précision.

Dans ces expériences, il s'agit, de toute évidence, d'une diffusion d'oxygène.

La valeur de W semble raisonnable si l'on interprète cette diffusion comme due à un mécanisme de déplacement d'oxygène via des lacunes.

Si l'on admet que les centres absorbants sont constitués par des lacunes d'oxygène neutralisées par des électrons (ce qui correspond bien à une réduction partielle du germanium dans le réseau GeO₂) le phénomène peut être imaginé comme dû à un échange de place électrons-ions oxygène ayant lieu de proche en proche, les oxygènes se déplaçant selon la direction du gradient de concentration des germaniums à l'état réduit dans le réseau GeO₂: vers la surface de l'échantillon lors du traitement réducteur, vers l'intérieur lors d'un traitement oxydant.

- (*) Séance du 29 février 1960.
- (1) V. GARINO CANINA, Comptes rendus, 248, 1959, p. 1319.

SPECTROGRAPHIE. — Influences mutuelles en spectrographie sur solution des éléments Fe, Ni, Cr, Ti pris trois à trois. Note (*) de M. Guy Baudin et M^{me} Michèle Vo-Dinh, transmise par M. Louis Néel.

Les influences mutuelles des éléments Fe, Ni, Cr et Ti pris trois à trois ont été étudiées. On montre que les courbes $\Delta c_{x'}/c_x=f(c_y)$ obtenues en faisant varier la teneur de l'un des tiers éléments, l'autre étant fixe, présentent une partie linéaire et sont parallèles entre elles, ce qui établit l'additivité de ces influences.

Dans une Note précédente (¹) nous avons étudié les influences mutuelles des éléments Fe, Ni, Cr et Ti pris deux à deux et montré qu'elles se traduisaient par une relation $\Delta c_x/c_x = f(c_y)$ linéaire pour toutes valeurs de c_y inférieures à une valeur c_a fonction de la raie et de l'élément choisis. Dans l'étude présente, nous nous sommes limités à une seule raie par élément, soit : CrI = 3 o53 Å et NiI = 2 943 Å, raies pour lesquelles les valeurs de c_a étaient maximales, les conditions spectrographiques étant identiques.

RÉSULTATS. — a. Déplacement des courbes de dosage. — Les courbes de dosage $I_x/I_{Ge}=f\left(c_x\right)$ se déplacent encore parallèlement à elles-mêmes dans le cas de l'addition simultanée de deux « tiers élément ». Nous utiliserons pour l'évaluation de cette translation le même paramètre $\Delta c_x/c_x$ qui est alors fonction de deux variables c_y et c_z .

b. Forme des courbes $\Delta c_x/c_x = f(c_y)$ pour $c_z = \text{Cte}(x \text{ et } z = \text{Ni ou Cr})$. — Nous maintiendrons l'une des deux concentrations c_z fixe, ce qui nous conduira à une famille de courbes pour les différentes valeurs de cette concentration, soit : 1 500, 2 500 et 4 000 γ/ml ; le fer (c_y) variera de 0 à 10 000 γ/ml . Les courbes $\Delta c_x/c_x = f(c_y)$ présentent la même forme que pour les éléments pris deux à deux. La partie droite étant d'ailleurs d'autant plus importante que la concentration de l'élément fixe c_z est plus faible. Si nous extrapolons cette partie droite, elle coupe l'axe des ordonnées en un point b correspondant à $c_y = o$. La valeur $(\Delta c_x/c_x)$ b doit être la même que celle obtenue sur la courbe $\Delta c_x/c_x = f(c_z)$ pour la concentration c^z correspondante. Nous l'avons vérifié dans tous les cas.

c. Additivités des influences. — Les courbes obtenues pour différentes valeurs de c_z (fig. 1 et 2), sont parallèles entre elles : ainsi, quand nous passons de la courbe $C_{c_r}=1\,500\,\gamma/\text{ml}$ à la courbe $C_{c_r}=2\,500\,\gamma/\text{ml}$ la valeur de $\Delta c/c$ est augmentée de

$$u = \left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{\text{Cr} = 2500} + \left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{\text{Cr} = 4500},$$

quelle que soit la quantité de fer ajoutée.

Les deux influences s'additionneraient donc. S'il en est bien ainsi, la parallèle aux différentes courbes menée par l'origine (soit $c_z = 0$) doit représenter la droite $(\Delta c/c) = f(c_y)$, correspondant à l'influence du fer

seul. La figure 3 montre qu'il en est bien ainsi. La parallèle aux courbes de la figure 1 menée par l'origine passe bien par les points expérimentaux trouvés lors de l'étude précédente. Cette additivité est a priori surpre-

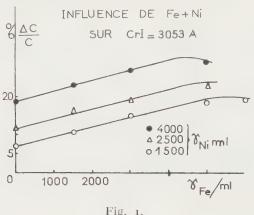
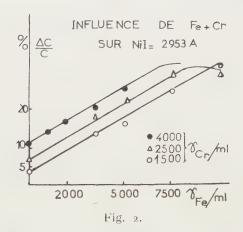
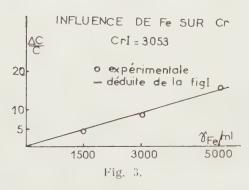


Fig. 1.





nante. On aurait en effet pu s'attendre à une modification de la pente des droites par suite d'interaction entre le nickel et le fer par exemple.

Dans le cas de l'influence simultanée du fer et du nickel sur la raie CrI = 3 o 53 Å (Fe = 4 ooo, Ni = 2 500 g/ml), nous avons substitué le titane au fer; si l'additivité est vérifiée nous devons trouver une valeur de $(\Delta c/c)_{\rm Ni+Ti}$ telle que

$$\left(rac{\Delta c}{c}
ight)_{
m Ni+Ti} = \left(rac{\Delta c}{c}
ight)_{
m Fe+Ni} - \left(rac{\Delta c}{c}
ight)_{
m Fe} + \left(rac{\Delta c}{c}
ight)_{
m Ni};$$

les valeurs déduites des courbes conduisent à

$$\frac{\Delta c}{c} = 21,5 - 10,5 + 10 = 21.$$

La valeur expérimentale est de 20,2. La différence est donc faible et l'on peut admettre l'additivité des influences de ces éléments.

Cette additivité, peut-être due aux configurations électroniques très voisines de ces éléments, permet d'envisager une méthode générale simple de dosage d'aciers alliés tenant compte de ces influences.

(*) Séance du 29 février 1960.

(1) G. BAUDIN, Comptes rendus, 250, 1960, p. 1463.

(Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

SPECTROSCOPIE. — Dispositif d'étude des substances luminescentes sous l'action du bombardement cathodique. Note (*) de M. François Gans, présentée par M. Jean Lecomte.

Réalisation d'une source ponctuelle de luminance élevée par bombardement d'une substance luminescente au moyen de rayons cathodiques.

Dans de nombreux appareils d'emploi courant, on met à profit la luminescence émise par des substances subissant un bombardement cathodique. Cependant, le phénomène en lui-même n'a fait l'objet que d'un petit nombre de publications (1), (2). Ce manque d'intérêt apparent semble, entre autres raisons, être dû à certaines difficultés pratiques qu'on rencontre lors de l'étude du rayonnement émis dans ces conditions.

En effet, dès qu'on se propose de faire varier expérimentalement les paramètres caractéristiques du phénomène, et notamment la densité du courant électronique de bombardement ou la vitesse d'impact des électrons sur la cible, on est rapidement arrêté en raison de la destruction de celle-ci par échauffement, émission d'électrons secondaires, modification de la composition même du cristal, etc. Aussi la plupart des expérimentateurs se sont-ils contentés de travailler sous des tensions d'accélération relativement modérées ou avec des densités de courant faibles, soit que le pinceau d'électrons reste peu concentré, soit que, le pinceau d'électrons étant concentré, il balaye d'un mouvement régulier la surface de la cible. Mais ces conditions ne sont pas favorables à une étude détaillée du phénomène, car le flux lumineux est réparti sur une surface notable et, de ce fait, la brillance de la source ainsi constituée est faible, rarement supérieure à r stilb.

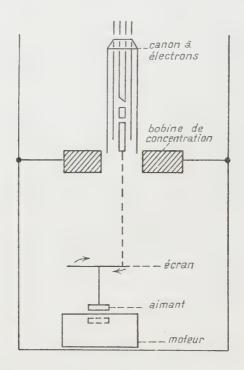
On est alors conduit, avec les appareils couramment utilisés dans les laboratoires, et sauf dans les cas favorables, à faire de longues poses lorsqu'on travaille par photographie ou à opérer avec des fentes larges, et, de toute manière, à limiter le domaine de variation des conditions expérimentales.

Pour tourner la difficulté, Frerichs et Weichmann (3) ont étudié la répartition spectrale de la lumière émise par une cible d'oxyde de cuivre en la soumettant à un bombardement de très grande intensité, mais discontinu. On peut alors explorer un domaine plus vaste de variation des paramètres caractéristiques, mais, si la brillance instantanée est élevée, sa valeur moyenne reste faible et l'on doit quand même consentir à de longues poses ou à des fentes larges.

Nous avons cherché à concilier ces diverses conditions et à obtenir un bombardement à forte densité de courant sous tension élevée sans destruction trop rapide de l'écran en déposant la substance luminescente sur un disque animé d'un mouvement de rotation dans le vide. L'idée a déjà été appliquée par Knoll au cours de travaux ayant pour but la télévision sur grand écran (4), ainsi que dans les tubes à rayons X à anticathode tournante.

Le schéma de l'appareil est représenté à la figure. Le canon à électrons, à chauffage direct est de construction analogue à ceux des tubes M. W. 6 Philips.

L'écran est entraîné par un aimant permanent lui-même mis en mouvement par un agitateur magnétique étanche, disposé directement dans la cloche à vide. La vitesse de rotation est de 2800 t/mn. Le spot se forme sur l'écran à environ 3 cm de l'axe de rotation.



Les premiers essais ont été effectués sur des écrans de sulfure de cadmium pur ou activé à l'argent — la teneur en argent étant comprise entre 10⁻³ et 10⁻⁴ —, déposé sur des supports tournants en verre, ou en métal.

Au cours des expériences, l'intensité du courant a toujours été maintenue inférieure à 5μ A, et la tension n'a pas dépassé 18 000 V.

On observe, dans ces conditions, un spot de brillance élevée, de l'ordre de quelques dizaines de stilbs, dont la couleur dépend des conditions de l'expérience.

Sur le support de verre, cette couleur, comme on peut s'en assurer par observation directe, et comme le confirment les mesures spectrographiques, est voisine de celle qui est émise par la poudre excitée par le rayonnement ultraviolet; elle ne se modifie pas notablement lorsque la tension et la densité de courant augmentent.

Il n'en est pas de même sur le support en aluminium. On constate que la couleur du spot varie notablement en fonction de la densité et de la tension. Pour les faibles valeurs de ces paramètres, le spot est rouge, comme dans le cas précédent. Lorsque la tension atteint 15 000 V et le courant 3μ A, on observe un changement de coloration : la lumière émise devient jaune, puis franchement verte.

Ce déplacement de la répartition spectrale vers les courtes longueurs d'ondes qui, à notre connaissance, n'avait pas été signalé, est encore inexpliqué.

Le présent travail a été exécuté avec la collaboration de MM. Claude Benichou et François Bombré.

- (*) Séance du 22 février 1960.
- (1) A. Bril et H. A. Klasens, Philips Research Rep. N. L., 7, 1952, p. 401.
- (2) G. F. J. GARLICK, Brit. J. A. P., G. B., Sup. 4, 1955, p. 103.
- (3) R. Frerichs et F. Weichmann, J. A. P., U. S. A., 29, 1957, p. 710.
- (1) D. R. P. 672.004.

(Laboratoire d'Infrarouge technique et appliqué, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

SPECTROSCOPIE. — Sur le spectre d'absorption de l'anhydride carbonique dans l'ultraviolet extrême. Note (*) de M^{me} Nicole Damany-Astoin, M^{Hes} Livia Sanson et Marie-Claude Bonnelle, présentée par M. Jean Lecomte.

Le spectre d'absorption de l'anhydride carbonique a été étudié entre 160 et 1000 $\mathring{\rm A}$. On observe plusieurs spectres continus, attribués à des phénomènes d'ionisation ou de photoionisation.

Poursuivant l'étude de l'absorption dans l'ultraviolet extrême des différents gaz constituant l'atmosphère, nous donnons ici quelques résultats obtenus pour l'anhydride carbonique entre 600 000 et 100 000 cm⁻¹ (160 à 1 000 A).

A l'heure actuelle l'anhydride carbonique n'a encore fait l'objet que d'un nombre assez restreint de mesures spectrographiques quantitatives dans l'ultraviolet lointain: Wilkinson et Johnston (¹) ont mesuré les coefficients d'absorption entre 1 670 et 1 440 Å, tandis que Inn, Watanabe et Zelikoff (²) prolongeaient cette étude jusqu'à 1 060 Å. Dans l'ultraviolet extrême, les seuls travaux publiés sont ceux de Weissler et de ses collaborateurs, concernant, d'une part, la détermination des coefficients d'absorption (³) et, d'autre part, l'étude de la photoionisation (⁴), (⁵) dans la région 1 306 à 374 Å et 1 570-430 Å respectivement.

L'appareillage et la méthode expérimentale que nous avons utilisés pour l'étude de CO₂ sont essentiellement les mêmes que ceux précédemment décrits (6). Rappelons seulement que nous disposons d'un spectrographe à réseau en incidence rasante et que la source est une étincelle glissante dans le vide, qui, avec électrodes de fer ou d'uranium, donne un spectre riche en raies dans toute notre région spectrale.

Une amélioration sensible a été apportée dans la mesure des pressions, qui, pour CO₂, variaient entre 5.10⁻³ et 5.10⁻² mm Hg, par l'emploi d'un micromanomètre à membrane, appareil particulièrement sensible, dont le temps de réponse, très rapide, permet de contrôler aisément la stabilité de la pression en cours d'expérience, et dont les indications sont absolument indépendantes de la nature du gaz ou de la vapeur.

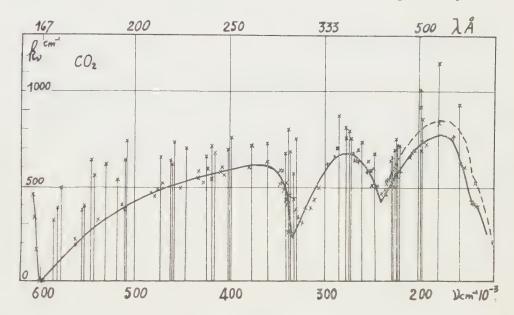
L'anydride carbonique, exempt de CO et de SO₂, était purifié, avant utilisation, par condensations et distillations fractionnées répétées, afin d'éliminer toute trace d'oxygène ou de vapeur d'eau.

Le coefficient d'absorption k_{ν} , défini par la relation $I = I_0 e^{-k_{\nu}x}$ (I_0 , intensité incidente; I, intensité transmise; x, chemin optique dans le milieu absorbant) est ramené aux conditions normales de température et de pression.

L'ensemble du spectre est représenté par la figure 1, où l'on a porté k_{ν} en fonction de ν . Le trait joignant les points de plus faible absorption

donne, en première approximation, l'absorption continue : l'erreur maximale sur la valeur absolue des coefficients, due essentiellement à l'imprécision sur la détermination des pressions, est évaluée à ± 10 %. La courbe en tirets a été tracée d'après les données relevées dans la publication de Sun et Weissler (³), et montre un accord raisonnable entre nos travaux et ceux de ces auteurs.

L'absorption continue se divise en plusieurs région bien distinctes : la première, analogue à celle obtenu par Weissler, s'étend depuis l'extrémité de notre spectre (120 000 cm⁻¹), et présente une discontinuité peu accentuée à 144 000 cm⁻¹ soit 17,8 eV. Sa limite correspond bien au premier potentiel



d'ionisation de CO₂, déjà connu par des mesures spectroscopiques [limite de séries de Rydberg (7)] et par impacts d'électrons (8), qui donnent respectivement 13,73 et 14,4 eV. Un second potentiel d'ionisation a été mis en évidence à 18 eV (7), (9), correspondant à la discontinuité que nous observons à 144 000 cm⁻¹.

Quelques processus d'ionisations dissociatives peuvent se superposer à celui d'ionisation pure et participer à l'absorption observée. Smyth et Stueckelberg (8) ont montré qu'on pouvait avoir :

Le second fond continu s'étend entre 240 000 cm · (29,8 eV) et 320 000 cm · Parmi les processus énergétiquement possibles nous avons

signalé aussi par Smyth et Stueckelberg, et

$$CO_2 \rightarrow CO^+(B^2\Sigma^+) + O(^1D) (28,05 \text{ eV}).$$

Ce dernier processus serait tout à fait semblable à celui qui a été trouvé pour N₂O (⁶), molécule isoélectronique de CO₂, à savoir

$$N_2O \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma g) + O({}^1D) (22,4 \text{ eV}),$$

Enfin une troisième absorption continue débute à 340 000 cm⁻¹ (42 eV). Le processus qui nous paraît le plus probable est

$$CO_2 \rightarrow C^+ + O^+ + O^- (41.3 \text{ eV}).$$

- (*) Séance du 29 février 1960.
- (1) J. Chem. Phys., 18, 1950, p. 190.
- (*) J. Chem. Phys., 21, 1953, p. 1048.
- (*) H. Sun et G. L. Weissler, J. Chem. Phys., 23, 1955, p. 1625.
- (1) G. L. Weissler, J. A. R. Samson, M. Ogawa et G. R. Cook, *J. Opt. Soc.*, 49, 1959, p. 338.
 - (5) N. WAINFAN, W. C. WALKER et G. L. WEISSLER, Phys. Rev., 99, 1955, p. 542.
 - (6) N. ASTOIN, J. Rech. C. N. R. S., no 38, 1957, p. 1.
 - (7) W. C. PRICE et D. M. SIMPSON, Proc. Roy. Soc., A, 169, 1938, p. 501.
 - (') H. D. SMYTH et C. G. STUECKELBERG, Phys. Rev., 36, 1932, p. 472.
 - (1) H. J. HENNING, Ann. Physik, 13, 1932, p. 599.

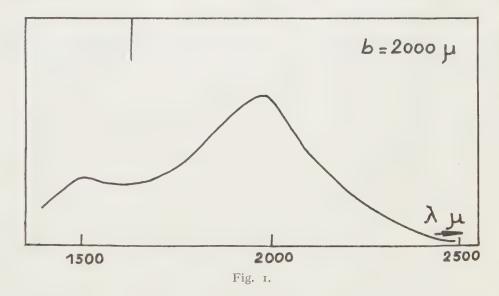
SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — Étude de substances transparentes dans l'infrarouge lointain (50-2 500 μ). Note (*) de MM. Edmond Decamps et Armand Hadni, présentée par M. Jean Lecomte.

Les techniques de l'infrarouge lointain sont étendues jusqu'à 2 500 μ . Spectres de la vapeur d'eau, du quartz, de la silice, du polystyrène, du germanium et du silicium.

Nous avons étendu l'étude des possibilités de notre spectromètre à petit réseau (¹) jusqu'à une longueur d'onde de 2,5 mm en nous efforçant de conserver un spectre très pur.

Les trois miroirs plans du spectromètre ont été remplacés par des réseaux Echelette, utilisés dans l'ordre zéro. En certains points, le coefficient de réflexion dépasse 90 % pour l'énergie utile.

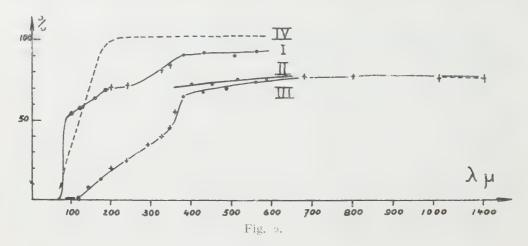
1. Vapeur d'eau. —Nous avons obtenu un spectre de la vapeur d'eau atmosphérique, dans la région de 1400 à 2500 µ (fig. 1), avec un réseau



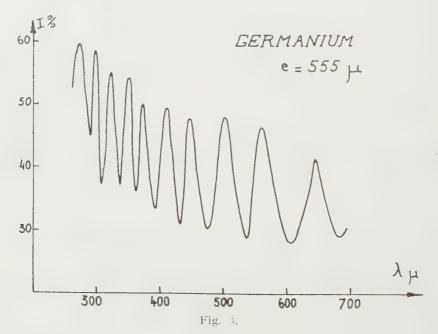
par réflexion de pas b=2 000 μ . La bande à 1630 μ correspond à la transition $J_{2+} \to J_{3-}$ prévue théoriquement par Van Vleck (2).

De 2 000 à 2 500 μ, l'énergie disponible décroît régulièrement. D'une part, il y a diminution de la sensibilité de la membrane du récepteur pneumatique, lorsque la longueur d'onde approche du diamètre de cette membrane. Il se pourrait aussi que la luminance de l'arc à vapeur de mercure diminue également. Cette baisse régulière d'énergie semble être un argument en faveur de la pureté spectrale de la lumière isolée. En effet, la courbe de diffraction de réseaux semblables, pour des longueurs d'ondes plus courtes (¹), s'étend beaucoup plus loin vers les grandes valeurs de λ/b. En résumé, notre appareil a ainsi exploré, comme nous l'avons prévu (³),

tout le domaine compris entre 60 et 2500 μ sans discontinuité. A notre connaissance, seuls N. G. Iaroslavskii et A. E. Stanevich (4) ont pu atteindre récemment ces dernières longueurs d'ondes par des procédés optiques (spectromètre DIKS 1 à réseau de 25 \times 25 cm).



2. Quartz, silice, polystyrène. — La rapidité, avec laquelle nous pouvons changer de domaine spectral sans aucun réglage, nous a permis d'obtenir plusieurs spectres entre 50 et 1500 μ (fig. 2).



Les courbes I et II correspondent à des lames de quartz taillées perpendiculairement à l'axe avec des épaisseurs de 5 et 25 mm respectivement. Pour ces dernières, on disposait d'échantillons d'origines diverses (7), qui se sont tous montrés aussi transparents. La courbe III donne la trans-

mission d'une lame de silice fondue, d'épaisseur 5 mm. On voit qu'elle transmet moins, surtout lorsque la longueur d'onde reste inférieure à 400 μ.

La courbe IV est obtenue avec une lame en mousse de polystyrène de 5 mm d'épaisseur et l'on remarque qu'elle peut constituer un filtre intéressant par sa grande transmission, voisine de 100 % dès que la longueur d'onde dépasse 200 μ .

- 3. Germanium. La figure 3 représente le spectre observé avec une pastille monocristalline d'épaisseur 555 μ . Les raies d'interférence apparaissent équidistantes de 2,21 \pm 0,07 cm⁻¹. Si l'on admet que tous les rayons qui traversent la lame sont sensiblement normaux à sa surface, on en déduit son indice de réfraction : $n=4,06\pm0,16$. Ce résultat est en accord avec les mesures effectuées vers 15 μ (5), (6) et même vers 5 μ (6). Toutefois, pour cette longueur d'onde, les résultats semblent différer suivant les échantillons et Simon (5) trouve n=2,6.
- 4. Silicium. Un échantillon monocristallin, d'épaisseur 4,5 mm transmet environ 30 % entre 200 et 400 μ , alors qu'il est complètement absorbant jusqu'à 15 μ , sous cette épaisseur.
 - (*) Séance du 29 février 1960.
- (1) A. Hadni et Ed. Decamps, Revue Universelle des Mines, 9° série, 15, 1959, p. 423; Comptes rendus, 249, 1959, p. 2048.
 - (-) VAN VLECK, Phys. Rev., 71, 1947, p. 425.
 - () A. HADNI, Ann. Phys., 13e série, 1, 1956, p. 765.
 - (1) N. G. IAROSLAVSKII et A. E. STANEVICH, Optika i Spektroskopiia, 6, 1959, p. 521.
 - () I. SIMON, J. Opt. Soc. Amer., 41, 1951, p. 730.
 - () C. D. Salzberg et J. S. Villa, J. Opt. Soc. Amer., 47, 1957, p. 244.
- (7) A. HADNI, L. TAUREL, M. PAILLETTE et A. LANKOANDE, Comptes rendus, 248, 1979, p. 741.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — Spectre d'absorption infrarouge à basse température du sel de Seignette (7 000-9 000 cm⁻¹) et fréquences des vibrations fondamentales des molécules d'eau. Note (*) de M. MICHEL-PIERRE BERNARD, présentée par M. Jean Lecomte.

Les fréquences v_1 , v_2 , v_3 des vibrations fondamentales des quatre molécules d'eau de cristallisation du sel de Seignette sont : 1^{re} molécule : $3\,353$, 1650 et $3\,537$ cm⁻¹; 2^{e} molécule : $3\,275$, 1650 et $3\,485$ cm⁻¹; 3^{e} molécule : $3\,206$, 1650 et $3\,413$ cm⁻¹; 4^{e} molécule : $3\,049$, 1650 et 3183 cm⁻¹.

Nous avons étudié, à -180° C, avec un spectrographe à réseau et à miroirs et un dispositif polariseur de Foucault, un monocristal de sel de Seignette de dimensions $18 \times 18 \times 18$ mm, suivant les axes cristallographiques x, y, z.

Entre 9 000 et 7 000 cm⁻¹, on trouve, en partant des courtes longueurs d'onde, A et B: deux bandes $\nu(CH)C$: la bande relative à la molécule d'eau la moins perturbée, D et E: une bande large relative aux molécules d'eau des 2^e et 3^e types, F: la bande relative à la molécule d'eau la plus perturbée.

Les positions des bandes d'absorption sont données dans le tableau suivant, pour des radiations dont le vecteur induction électrique est polarisé parallèlement à OX, OY, OZ. ν (CH) représente la vibration de valence des groupements CH de l'ion tartrique et ν_4 , ν_2 , ν_3 les vibrations de l'un des quatre types de molécules d'eau.

Les fréquences des bandes combinaisons de ν_4 , ν_2 , ν_3 sont représentées par $(\nu_4 + \nu_3)$, $(\nu_2 + \nu_3)$ et $(\nu_4 + \nu_2 + \nu_3)$ et les vibrations correspondantes par $\{\nu_4 + \nu_3\}$, $\{\nu_2 + \nu_3\}$ et $\{\nu_4 + \nu_2 + \nu_3\}$.

OX	terri.		8315 Intense		, .
ΟΥ	8 640 Intense		-		_
OZ		-		8 100 Floue	7647 cm ⁻¹ Moyen

Dans une précédente Note (4), nous avons observé les vibrations de type $\{\nu_2 + \nu_3\}$ des quatre molécules distinctes H_2O , auxquelles correspondent les fréquences suivantes en cm⁻¹: 5167, 5115, 5043 et 4813 cm⁻¹.

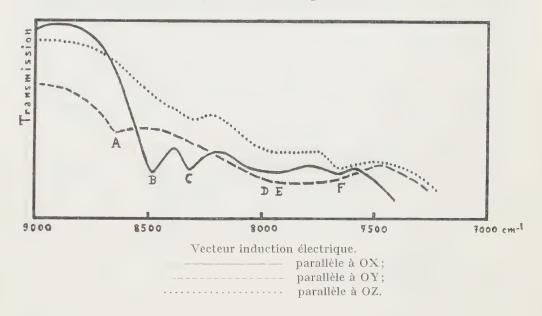
Dans ce qui suit, nous faisons l'hypothèse que les anharmonicités des vibrations $\{\nu_2 + \nu_3\}$, $\{\nu_4 + \nu_3\}$ et $\{\nu_4 + \nu_2 + \nu_3\}$ sont voisines de celles qu'on trouve dans la littérature pour la molécule d'eau vapeur, à savoir respectivement : 20, 150 et 200 cm⁻¹.

En admettant donc pour $\{\nu_2 + \nu_3\}$ une anharmonicité voisine de 20 cm⁻¹, et pour ν_2 des nombres d'onde voisins de 1650 cm⁻¹ (2), on déduit les fréquences ν_3 par la relation

On trouve, pour ν_3 , les valeurs suivantes en cm⁻¹ : 3 537, 3 485, 3 413 et 3183 cm⁻¹.

Ces trois premiers nombres d'onde sont voisins, à quelques cm⁻¹ près, de raies Raman fort intenses (3), (4) : 3535 ± 10 , 3476 ± 12 et 3407 ± 9 cm⁻¹.

Nous avons aussi attribué (4) les fréquences des combinaisons de vibration du type $\{\nu_4 + \nu_3\}$: 6 740, 6 610, 6 469 et 6 082 cm⁻¹.



En admettant une anharmonicité voisine de 150 cm⁻¹, on déduit les fréquences des vibrations v₄ par la relation

$$\nu_1 = (\nu_1 + \nu_3) + 150 - \nu_3.$$

On trouve, pour ν_4 , les valeurs suivantes en cm⁻¹ : 3 353, 3 275, 3 206 et 3 049 cm⁻¹.

Les fréquences des combinaisons de vibration du type $\{\nu_1 + \nu_2 + \nu_3\}$ sont reliées de même à ν_1 , ν_2 , ν_3 par la relation

$$(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3) = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - 200.$$

A partir des valeurs déjà obtenues pour ν_4 , ν_2 , ν_3 , nous pouvons effectuer la vérification suivante : pour la molécule H_2O la moins perturbée, on calcule

$$_{12_{1}\cdots 2_{n}} \quad _{2,1} \quad :3\ 353+1\ 650+3\ 537-200=8\ 340\ cm^{-4}.$$

et pour la molécule H₂O la plus perturbée :

$$(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3) = 3.049 + 1.650 + 3.183 - 200 = 7.682 \text{ cm}^{-1}.$$

Ces valeurs, voisines des valeurs observées 8 315 et 7 6/12 cm⁻¹, confirment l'ordre de grandeur des fréquences des vibrations fondamentales ν_1 , ν_2 , ν_3

des quatre types de molécules H2O, résumées dans le tableau suivant :

	ler type.	2° type.	3° type.	4º type.
v_1 (cm ⁻¹)	3 353	3 275	3 206	3 049
y ₂ »	т 650	1650	т 650	1 650
ν ₃ »	3 5 3 7	3 485	3413	3 183

A. T. Stekhanov (*) indique, par effet Raman, dans une publication assez récente, que dans le sel de Seignette existent des bandes de positions correspondantes. Nous avons montré qu'il ne s'agit pas de doublets, mais de bandes attribuables à chacune des molécules d'eau, considérées comme indépendantes.

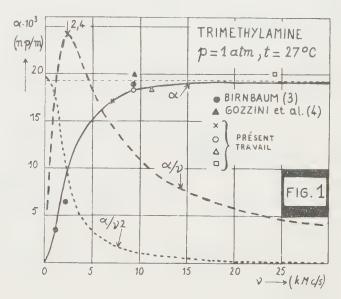
Chaque molécule joue un rôle différent, comme le confirment les spectres de rayons X (6) et la diffraction des neutrons (7). Il existe 112 paramètres de position, et les distances des huit ponts d'hydrogène relatives aux quatre sommets O des quatre types H₂O sont toutes différentes et comprises entre 2,60 et 3,10 A.

Ces distances permettraient de calculer les fréquences fondamentales indiquées (8), compte tenu des modifications signalées par Frazer et Pepinsky, à apporter aux travaux de Beevers et Hughes : distance O_1O_{10} moins courte et molécule (8) orientée différemment.

- (*) Séance du 29 février 1960.
- (1) M.-P. Bernard, Comptes rendus, 242, 1956, p. 1012.
- (2) M.-P. Bernard, Complex rendus, 242, 1956, p. 2036.
- (3) A.-M. LAROCHE et J. CHAPELLE, Comptes rendus, 244, 1957, p. 876.
- (4) J. Chapelle, Thèse, Paris, 1949.
- (5) A. T. Stekhanov, Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., 22, 1958, p. 1109.
- (6) C. A. Beevers et W. Hughes, Proc. Roy. Soc., 177, 1941, p. 251.
- (7) G. Shirane, F. Jona et R. Pepinsky, Proc. Inst. Rad. Engrs, 43, 1955, p. 1738.
- (8) K. Nakamoto, M. Margoshes et R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6480.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — Spectre d'absorption de la triméthylamine en ondes centimétriques (pressions moyennes). Note (*) de MM. Demètre Ilias et Georges Boudouris, présentée par M. Jean Lecomte.

1. Résultats expérimentaux. — L'absorption α par les vapeurs de triméthylamine a été mesurée à l'aide de deux spectromètres (¹), (²) en fonction de la pression (p=10 mm Hg environ jusqu'à 1 atm) aux fréquences $\gamma=7.15-9.3-11.2$ et 24.2 kMc/s et à la température $t=27^{\circ}\text{C}$. Ces résultats sont présentés (fig. 1) sous forme de spectre (α , γ) à p=1 atm.



- 2. Type de l'absorption. L'étude du spectre indique nettement qu'il s'agit d'absorption du type non résonnant (absorption dipolaire de Debye). Cette conclusion sera confirmée par la discussion qui suit.
- 3. Paramètres d'absorption. La formule bien connue de Van Vleck-Weisskopf [voir par exemple (1)] se réduit, lorsqu'on ne considère qu'une seule raie, dont la fréquence de résonance $v_{ij} \rightarrow 0$, à celle de Debye, et l'on peut écrire (vapeurs considérées, à mieux que 1 % près, comme gaz parfait) :

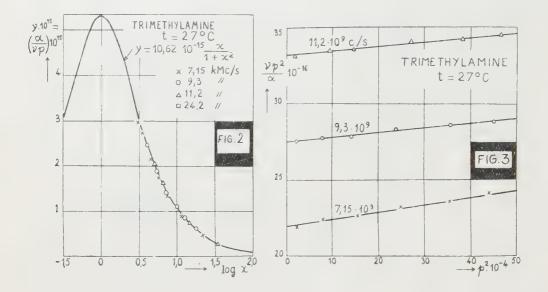
(1)
$$\frac{\alpha}{\nu} = 2 \operatorname{I}_T p \, \frac{\nu \, (\Delta \nu)}{\nu^2 + (\Delta \nu)^2}, \qquad \bigg(\operatorname{I}_T = \frac{2.76 \cdot 10^{05}}{\mathrm{T}^2} \sum_{ij} f_{ij} \, |\, \mu_{ij} \, |^2 \bigg),$$

 α en népers par mètre, p en millimètres de mercure, ν et $\Delta \nu$ en cycles par seconde ($\Delta \nu$, paramètre de largeur de raie), T en degrés Kelvin; $I_{\rm r}$, facteur d'intensité (fonction de la température seule); f_{ij} et $|\mu_{ij}|^2$, quantités quantiques, dont on connaît bien la définition (moment dipolaire μ en coulombs mètre).

L'équation (1) peut encore s'écrire sous la forme (pour $t=27^{\circ}$ C):

(2)
$$y = 2I_{27} \frac{x}{1+x^2}$$
, avec $y = \frac{y}{p}$ et $x = \frac{y}{\left(\frac{\Delta y}{p}\right)p}$,

où l'on suppose $\Delta \nu/p=$ Cte (hypothèse justifiée ici par l'ensemble des résultats). La courbe « universelle » (y,x) est tracée $(fig.\ 2)$ de telle sorte qu'elle s'adapte au mieux à l'ensemble des points mesurés. Le raccordement donne $I_{27}=5,31.10^{-15}$ et $\Delta \nu=3,2.10^6$ p (unités comme ci-dessus).



Ces mêmes résultats se voient confirmés lorsqu'on écrit l'équation (1) sous la forme

(3)
$$\frac{p^2}{\underline{\alpha}} = \zeta + \xi p^2, \quad \text{où} \quad I_{27} = \frac{1}{2\sqrt{\zeta\overline{\zeta}}} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta \nu}{p} = \nu \sqrt{\frac{\xi}{\overline{\zeta}}}.$$

et l'on détermine I_{27} et $\Delta v/p$ par le tracé des droites en p^2 (fig. 3).

Le fait que les points mesurés suivent de très près la courbe universelle (fig. 2) et les droites (fig. 3) confirme définitivement le type non résonnant de l'absorption. On ne doit avoir affaire ni à une distribution de plusieurs temps de relaxation (cas Cole-Cole), ni à une absorption résiduelle résonnante sensible (sauf peut-être vers 24 kMc/s). Ce dernier point a été vérifié directement par les données spectrales à faibles pressions (*) et par une autre méthode d'évaluation (*) (absorption résiduelle inférieure de 0,5 à 1 % dans la bande 7-12 kMc/s).

4. Détermination de quelques constantes moléculaires. — La triméthylamine

étant une molécule symétrique de moment dipolaire 4, on aura (3) :

$$+\hat{\mathbf{1}} = \sum_{i} f_{ij} + \mu_{Ij} \|^2 = \mu^2 \frac{\mathbf{B}}{\mathbf{B} - \mathbf{A}} \left\{ \left(\frac{\mathbf{A}}{\mathbf{B} - \mathbf{A}} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \operatorname{arctg} \left(\frac{\mathbf{A}}{\mathbf{B} - \mathbf{A}} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi}{2} \left[-1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\pi}{2} \right] + 1 \left(\mathbf{A} - \mathbf{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[$$

où A=5010 et B=8721 Mc/s sont les constantes de rotation (5). L'équation (1) donne, alors, pour $T=300^{\circ}$ K : $I_{27}=0,1282.10^{46}$ $\mu^2=5.31.10^{-1}$, d'où $\mu=2.0346.10^{-30}$ Cb.m, soit $\mu=0.61$ debye. Birnbaum (3) avait trouvé $\mu=0.60$ debye, tandis que l'étude de Lide et Mann à faibles pressions (5) a donné $\mu=0.612$ debye.

En outre, puisque $\tau = 1/2 \pi \Delta \nu$, τ étant le « temps de relaxation », on aura à p = 1 atm $(\Delta \nu = 3, 2.10^{\circ}.760 \text{ c/s})$ $\tau = 65, 5.10^{-12} \text{ s.}$ Le sens exact d'un tel temps de relaxation, dans le cas d'absorption Debye par les gaz, soulève de sérieuses difficultés d'interprétation, dont il ne sera pas question ici.

On a, enfin, pour le diamètre efficace de choc et d'après les méthodes de la théorie cinétique des gaz : $b=317,3.10^{-6}~(\mathrm{MT})^{1/4}~(\Delta\nu/p)^{1/2}$ en angströms, avec $M=59,11~\mathrm{pour}~(\mathrm{CH_3})_3\mathrm{N}$. II en résulte $b=6,55~\mathrm{\AA}$ et la section efficace de choc sera $\sigma=\pi b^2=135~\mathrm{\AA}^2$.

- 5. Influence de la température. L'expérience donne $\alpha(T) \sim T^{-2,9\pm0,3}$ (pour T de 273 à 323° K, p de 300 à 600 mm Hg, $\nu=9,3$ kMc/s). L'analyse, à partir de la théorie de VV-W, où l'on admet que la presque totalité des molécules participe au phénomène d'absorption, conduit à $\Delta\nu \sim T^{-0,9\pm0,3}$. Une telle variation de $\Delta\nu$ en T^{-1} est en accord avec les théories d'élargissement des raies d'Anderson-Margenau-Mizushima.
- 6. Interprétation. Bien que le spectre à faibles pressions présente en principe la structure simple d'un spectre de rotation d'une molécule symétrique (°), les effets secondaires (mouvements internes, structure hyperfine, inversion) semblent permettre des transitions à des fréquences relativement très basses. C'est ces transitions qui doivent être responsables de l'absorption Debye, observée à pressions moyennes.
 - (*) Séance du 29 février 1960.
- (1) (a) G. BOUDOURIS, Thèse, 15 novembre 1958, Faculté des Sciences de Paris (sous presse au J. Méc. Phys. Atm.). (b) A. BATTAGLIA, G. BOUDOURIS, F. BRUIN, A. GOZZINI et D. ILIAS, Onde Électrique, suppl. spécial, 2, août 1958, p. 430-440.
- et D. Ilias, Onde Électrique, suppl. spécial, 2, août 1958, p. 430-440.
 (2) (a) D. Ilias, J. Phys. Rad., 20, 1959, p. 653-655. (b) D. Ilias et G. Boudouris, A recording microwave spectrograph (sous presse).
 - (3) G. BIRNBAUM, J. Chem. Phys., 27, 1957, p. 360-368; ibid., 28, 1958, p. 992.
 - (4) A. Battaglia, F. Bruin et A. Gozzini, Nuovo Cimento, 7, 1958, p. 87-94.
 - (5) D. R. Lide, Jr. et D. E. Mann, J. Chem. Phys., 28, 1958, p. 572-576.

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne de la Faculté des Sciences de Paris et Istituto di Fisica dell'Università di Pisa.) CHIMIE PHYSIQUE. — Forme des diagrammes au voisinage du point de fusion d'un composé défini. Note de MM. Marc Génot et Raoul Hagège, présentée par M. Francis Perrin.

Nous établissons une relation entre le degré de dissociation d'un composé défini et la forme du maximum que présente le diagramme de phases au point de fusion de ce composé.

Les diagrammes d'équilibre des systèmes métalliques binaires qui comportent un composé défini solide à fusion congruente présentent, au point de fusion d'un tel composé, un maximum de caractère le plus souvent arrondi; parfois cependant son tracé est de caractère anguleux (¹): As-Zn (composé Zn₃As₂); Au-La (composé AuLa); Ni-Th (composé Ni₅Th).

Si un composé défini AB_{ρ} n'est absolument pas dissocié, le diagramme A-B se présente comme la juxtaposition des deux diagrammes A- AB_{ρ} et AB_{ρ} -B, ce qui entraîne un point anguleux; s'il est partiellement dissocié, le diagramme admet classiquement une pente nulle à son maximum. Prigogine et R. Defay (²) ont rendu compte de ces différences de forme, en introduisant l'écart à l'idéalité des mélanges A-B, mais sans approfondir l'origine physique de cet écart. Nous essayerons d'examiner le phénomène en fonction de l'importance de la dissociation du composé défini.

Calcul de la dérivée dT/dx le long du diagramme. — Soit AB_p la formule du composé défini; désignons par x le titre molaire global en B en tout point du diagramme A-B. AB_p étant supposé rigoureusement stœchiométrique à l'état solide, appelons α son coefficient de dissociation à l'état liquide en ses éléments A et B.

Nous pouvons donc écrire les quatre équilibres suivants (dont deux seulement sont indépendants) :

- (1) AB_p (solide pur) $\stackrel{K_1}{\rightleftharpoons}$ (1 α) $AB_p + \alpha (A + p B)$ solution liquide,
- (2) AB_p (liquide en solution) $\stackrel{\kappa_2}{\rightleftharpoons}$ A + p B (solution liquide),
- (3) AB_p (solide pur) $\stackrel{\kappa_3}{\rightleftharpoons} A + p B$ (solution liquide),
- (4) AB_p (solide pur) $\stackrel{k_3}{\rightleftharpoons} AB_p$ (solution liquide),

où α ne dépend que de la température quand nous évoluons sur la courbe d'équilibre.

Désignons par [AB_{\rho}], [A] et [B] les activités des corps AB_{\rho}, A et B dans une solution ternaire qui contient réellement ces trois espèces chimiques (3).

Effectuons un déplacement virtuel dT, dx le long du diagramme et exprimons l'effet de ce déplacement sur les équilibres (3) et (4). Appliquons la relation de Gibbs-Duhem au mélange ternaire de AB_p , A et B en utilisant les concentrations molaires N_A , N_B , N_{AB_p} , de ces trois constituants calculés

en fonction de α et de x. Désignons par K_2 la valeur que prend K_2 dans l'hypothèse d'idéalité et par Λ_f la chaleur de fusion du composé AB_p . L'ensemble des calculs conduit à la relation suivante :

(5)
$$\frac{d\Gamma}{dx} = \frac{\left(p\frac{1-x}{dx-1}\right)\left(\frac{\partial \log[\Lambda]}{\partial x}\right)_{1}}{N_{\Lambda B_{p}}\left\{\left[\frac{p}{\alpha}-p\left(1-\alpha\right)-\alpha\right]\frac{\Lambda_{f}}{RT^{2}}-\alpha\frac{d\log K_{2}^{*}}{dT}\right\}}$$

En pratique, pour apprécier le caractère du maximum, il est nécessaire de définir un critère; nous adopterons le suivant : pour un écart de titre donné au sommet (cet écart pourra être la limite de séparation expérimentale ou visuelle de deux points), la pente de la courbe d'équilibre devra dépasser une certaine valeur pour que le maximum soit de caractère anguleux. Cet écart de titre et cette valeur de la pente fixés, nous chercherons les conditions que doit vérifier α pour que le maximum soit de caractère anguleux.

Posons $x = x_p - [p\epsilon/(1+p)^2]$ où x_p est la composition du maximum et où ϵ a une valeur déterminée.

Nous supposerons la solution idéale par rapport à A: comme nous sommes en présence d'un mélange ternaire de AB_p , A et B, cette condition n'entraîne pas l'idéalité par rapport à AB_p ou B. Nous supposons aussi ε et α négligeables devant l'unité (inférieures à 10^{-2} par exemple).

Dans ces conditions, nous avons $N_{AB_a} \simeq 1$ et la relation

(6)
$$\mathbf{K}_{2}^{\star} = p^{p} \alpha^{p} (\varepsilon + \alpha).$$

En rapprochant (5) et (6), nous obtenons

$$\frac{d\mathbf{T}}{dx} = \frac{\left(\frac{p-1}{p}\right)^{\frac{2}{2}} \frac{\varepsilon}{\varepsilon + \alpha}}{\frac{1}{\mathbf{R}\mathbf{T}^{2}} - \frac{d\alpha}{d\mathbf{T}}\left(p + \frac{\alpha}{\alpha + \varepsilon}\right) + \frac{\alpha}{\alpha + \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d\mathbf{T}}}$$

Mais ε est lié à x et nous avons

$$\frac{d\varepsilon}{d\mathbf{T}} = -\frac{(p+1)^2}{p} \frac{1}{\left(\frac{d\mathbf{T}}{dx}\right)},$$

dT/dx apparaît donc dans les deux membres de la relation (7).

Résolvons par rapport à dT/dx quand celui-ci n'est pas rigoureusement nul :

(8)
$$\frac{d\mathbf{T}}{dx} = \frac{\left(\frac{p-1}{p}\right)^2}{\frac{\Lambda_f}{RT^2} + \frac{d\alpha}{dT}\left(p + \frac{\alpha}{\alpha + \varepsilon}\right)}.$$

Remarquons que la quantité $p + [\alpha/(\alpha + \epsilon)]$ reste comprise entre p et p + 1. dT/dx dépend donc essentiellement de la valeur que prend $d\alpha/dT$.

Si α n'est pas rigoureusement nul, nous savons que le digramme admet une tangente horizontale au point indifférent : par continuité, un diagramme de caractère anguleux devra donc brusquement s'arrondir au voisinage du sommet : pour rendre compte de cette forme, α doit rester petit et varier peu, puis au voisinage de la température d'indifférence, croître rapidement avec une dérivée $d\alpha/dT$ très grande.

De manière plus précise, choisissons comme nous l'avons déjà indiqué, un couple de valeurs ε et dT/dx qui sert à définir le caractère anguleux du sommet. La valeur que ne doit pas dépasser dz/dT pour que le sommet soit anguleux est donnée par

$$\frac{dz}{d\mathbf{T}} = \frac{1}{\Lambda} \begin{bmatrix} \frac{(p+1)^2}{d\mathbf{T}} - \frac{\Lambda_t}{R\mathbf{T}^2} \\ P \frac{d\tilde{x}}{d\tilde{x}} \end{bmatrix}$$

où A est égal à p ou p + 1 suivant que ε est grand ou négligeable devant α .

En particulier, nous pouvons voir en nous reportant à la relation (8) dans quelles conditions on retrouve une première tangente expérimentale suivant la loi de Raoult. Il suffit que dz/dT soit négligeable devant Λ_f/RT^2 , on voit donc que tout sommet à caractère anguleux ne présente pas forcément une première tangente régie par la loi de Raoult.

Si nous abandonnons l'hypothèse d'idéalité de la solution par rapport à A, les conclusions précédentes sont intégralement conservées si $(\partial \log \gamma_{\Lambda}/\partial x)_{\text{T}}$ reste petit devant $1/\epsilon$, condition peu restrictive.

(1) M. Hansen, Constitution of binary alloys, Mac Graw Hill, Londres, 1958.

(2) I. Prigogine et R. Defay, Thermodynamique chimique, Dunod, Paris, 1946.

($^{\circ}$) Prigogine, s'appuyant sur le fait qu'on dispose de deux constituants indépendants seulement, définit un système d'activités de A et de B qui permet de représenter les propriétés thermodynamiques du système en éliminant $AB_{\prime\prime}$ constituant non indépendant. Ce système d'activités diffère évidemment de celui que nous choisissons ici.

CHIMIE PHYSIQUE. — Étude par spectrographie ultraviolette d'associations entre amines et phénols. Note de MM. André Julg et Maurice Bonnet, présentée par M. Paul Pascal.

En solution dans un solvant inerte les phénols s'associent aux amines par liaison hydrogène selon la réaction équilibrée :

$$AOH + NR_3 \implies AOH...NR_3$$
.

L'établissement de la liaison hydrogène perturbe les caractéristiques électroniques de la molécule AOH si bien que le spectre d'absorption du complexe AOH...NR₃ diffère sensiblement de celui des molécules libres (1).

On observe donc en solution le spectre du mélange : phénol, amine et complexe. La mesure, pour une longueur d'onde donnée, des densités optiques D_1 et D_2 de mélanges obtenus à partir d'une solution de phénol dans l'heptane, de concentration C_0 , de densité optique D_0 et de quantités d'amines correspondant à la concentration totale C_1 et C_2 , permet de calculer la constante d'équilibre K. En négligeant C_0 de l'ordre de 10^{-4} mole/l, devant C_1 et C_2 comprises entre 10^{-1} et 10^{-2} mole/l, on démontre qu'on a

$$\label{eq:hamma} K = \frac{C_1(D_0 + D_2) + C_2(D_1 + D_0)}{C_1C_2 || (D_2 + D_1) - \epsilon(C_2 - C_1)|},$$

E, coefficient d'extinction moléculaire de l'amine.

En général, on se place dans un domaine de longueurs d'onde où l'amine est transparente ($\varepsilon = 0$); la formule se simplifie alors, c'est le cas des amines saturées, mais cela n'est pas possible avec des amines aromatiques.

Nous avons étudié les associations entre le phénol, le α et le β -naphtol d'une part et la monobutyl-, la dibutyl-, la triéthylamine et la pyridine d'autre part.

L'heptane (Phillips Petroleum) a été traité à l'oléum. Après neutralisation par le carbonate de sodium puis par la soude et lavage à l'eau distillée, il a été desséché sur anhydride phosphorique et distillé.

Le phénol (Prolabo) a été distillé sous pression ordinaire ($t_r = 182^{\circ}$ C), l'azéotrope obtenu a été détruit par distillation sous pression réduite ($t_r = 61-62^{\circ}$ C sous 4,75 mm Hg).

Les naphtols (produits purs Merck) ont été purifiés par sublimation sous pression réduite.

Pour les amines nous avons utilisé directement des produits Fluka purissimes.

Les mesures de densité optique ont été faites sur le spectrophotomètre enregistreur Graphi-Spectral Jouan. Cuves de quartz de 1 cm d'épaisseur. Température : 25° C.

La constante K a été calculée pour chaque solution pour une cinquantaine de longueurs d'onde. Les valeurs obtenues, à partir de deux couples de concentrations C₁, C₂, sont assez dispersées, mais il est facile de se rendre compte que la loi de répartition est gaussienne. Nous avons adopté la moyenne quadratique.

Le tableau ci-dessous résume les valeurs trouvées :

	Phénol = 10 1%.	$\begin{array}{l} \alpha\text{-naphtol} \\ (E_n = 1, 4.10^{-10}). \end{array}$	β -naphtol $(K_n = 1, 2.10^{-10}).$
Monobutylamine	98	146	128
Dibutylamine	100	162	138
Triéthylamine	86	117	102
Pyridine	-	117	104

Deux faits essentiels se dégagent :

1º pour une amine donnée l'équilibre est déplacé d'autant plus dans le sens de la formation du complexe que le phénol est plus acide;

2º pour un phénol donné les amines se classent toujours dans le même ordre de facilité décroissante : dibutylamine, monobutylamine, triéthylamine, la pyridine se plaçant à égalité avec la triéthylamine.

L'établissement d'une liaison hydrogène entre le groupement O—H et le doublet de l'azote est d'autant plus facile que les moments de la liaison O—H et du doublet sont plus grands (²). Mais à cet effet purement électrostatique se superpose la déformation du doublet de l'azote : la liaison est d'autant plus intense qu'il est plus polarisable (³).

Effectivement, on constate que pour une amine donnée, la constante d'équilibre est d'autant plus élevée que le phénol est plus acide, la liaison O—H est alors plus polaire.

Pour un phénol donné l'interprétation est moins évidente. En effet, le moment des amines décroît régulièrement des amines primaires aux tertiaires : 1,2, 1,0 et 0,7 debye pour les trois classes. D'autre part, en l'absence de données précises sur la polarisabilité du doublet de l'azote, on peut admettre que celle-ci varie en sens inverse du potentiel d'ionisation. Or, on observe une décroissance monotone des amines primaires aux tertiaires : 9,0, 8,3 et 7,9 eV pour les trois classes.

La seule prise en considération de l'attraction électrostatique ou de la polarisabilité ne parvient donc pas à rendre compte de la gradation observée.

D'après la valeur des moments, les amines primaires devraient être les plus associables, mais d'après la valeur du potentiel d'ionisation, ce seraient les tertiaires. Les deux effets se contrarient. La position respective des amines montre donc que ces deux facteurs ont une importance comparable. Une conclusion analogue a été d'ailleurs obtenue théoriquement par Grahn pour divers types de liaison hydrogène (4).

Le fait que la pyridine présente une facilité d'association comparable à celle de la triéthylamine doit être interprété comme indiquant l'exis-

tence d'une conjugaison entre les électrons π des phénols et ceux de la pyridine, qui stabilise le complexe.

Ce travail fera l'objet d'un article détaillé au Journal de Chimie physique.

- (1) N. D. Coggeshall et G. M. Lang, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1948, p. 3283; S. NAGAKURA et M. GOUTERMAN, J. Chem. Phys., 26, 1957, p. 881.
 - (2) A. Julg, Cours de Chimie théorique, C. R. D. P., Aix-en-Provence, 17e éd., 1959, p. 81.
 - (3) J. Barriol, La constitution des molécules, Gauthier-Villars, Paris, 1958, p. 221.

(1) R. Grahn, Arkiv för Fysik, 15, 1959, p. 257.

(Laboratoire de Chimie théorique, Faculté des Sciences, Marseille.)

ÉLECTROCHIMIE. — Sur la corrosion électrochimique de l'alumine frittée dans un bain de métasilicate de sodium. Note (*) de MM. MAURICE DODERO + et MICHEL DARCY, présentée par M. Louis Hackspill.

La corrosion de l'alumine frittée dans un bain de métasilicate de sodium à 1 200° C est nettement augmentée par une polarisation positive mais non modifiée par une polarisation négative. On rend compte de cette dissymétrie en faisant une hypothèse sur le mode de conduction de l'alumine qui serait électronique dans le premier cas et ionique dans le second.

Dès 1950, Peychès et Le Clerc (¹) mettent en évidence le rôle important que jouent les phénomènes électrolytiques dans la corrosion des réfractaires par les verres et proposent un classement des oxydes réfractaires en fonction du potentiel qu'ils prennent par rapport à une électrode de platine. Plumat (²) étudie également par des mesures de différence de potentiel, les phénomènes de contact entre verres fondus et oxydes réfractaires. Dunaev et Litvakovskij (³) préconisent une sélection des réfractaires devant résister à l'attaque du verre, d'après la valeur du potentiel qu'ils prennent par rapport au platine. Enfin une équipe de chercheurs japonais (³) a entrepris une série d'études analogues.

Aucune étude quantitative ne semble avoir été faite sur l'action que pouvait avoir la polarisation d'un réfractaire par une source extérieure de courant sur l'évolution du processus de corrosion par un flux igné. C'est le but de l'étude entreprise.

La présente communication porte sur la corrosion électrolytique de l'alumine frittée par le métasilicate de sodium à 1200° C. Les essais ont été conduits dans un four à résistance de platine à l'intérieur duquel la température est maintenue constante à quelques degrés près. On opère en creuset de platine. Le réfractaire lui-même sert d'électrode. Le retour du courant se fait par le creuset.

Les échantillons réfractaires sont des gaines cylindriques fermées à la partie inférieure. L'amenée de courant est réalisée selon le dispositif représenté sur la figure 1. Le contact électrique est assuré par de l'or liquide.

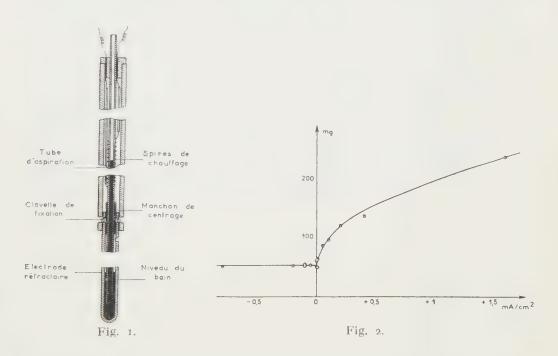
La mise en place consiste à aspirer l'or dans le tube d'alumine, sur une hauteur telle qu'il atteigne le niveau correspondant dans le four à la température de solidification du métal. L'or liquide de la partie inférieure de la colonne reste en place. Un fil métallique introduit par la partie supérieure du tube d'alumine jusqu'à butée assure la liaison avec la source extérieure. La spirale de chauffage permet de fondre l'or après essai de manière à vider le tube d'alumine (5).

La résistance électrique du réfractaire étant très différente d'une gaine à l'autre, les essais sont conduits à intensité constante, ce qui permet d'obtenir des résultats reproductibles. La durée totale d'un essai est de 4 h 30 mn. On réserve 20 et 10 mn respectivement au début et à la

fin de chaque essai pour mettre en place le contact et mesurer la résistance et la tension aux bornes de la cellule. L'électrolyse ne dure donc que 4 h.

La corrosion s'exerce sur une surface de 6 cm². Elle est mesurée par la perte de poids de l'échantillon après lavage.

Les résultats obtenus avec l'alumine frittée sont représentés par la courbe de la figure 2. En abscisse est portée la densité de courant moyenne à la surface réfractaire-bain, et en ordonnée la perte de poids qui correspond aux 4 h d'électrolyse. Celle-ci est obtenue avec une bonne approximation en soustrayant de la perte de poids mesurée la perte de poids relative à un essai de 30 mn sans tension extérieure, soit 29 mg.



Les écarts entre la courbe et les points expérimentaux sont dus pour une large part au fait que les échantillons réfractaires ne sont pas identiques entre eux : ce sont des produits industriels.

On voit qu'une polarisation positive entraîne une augmentation nette de la corrosion alors qu'une polarisation négative au contraire ne modifie pas sensiblement celle-ci.

Une hypothèse sur le mode de conduction du réfractaire, fondée sur plusieurs observations expérimentales, semble pouvoir expliquer cette dissymétrie.

Lorsque le réfractaire est positif, il se forme des bulles gazeuses à l'interface réfractaire-bain, dues à la décharge des anions oxygénés. Lorsque le réfractaire est négatif, on observe une migration à travers le réfractaire des ions Na⁺ qui viennent se décharger sur l'or, avec un rendement faradique qui peut être voisin de 1.

La conduction dans le réfractaire serait donc à la fois ionique et électronique, l'un ou l'autre de ces processus pouvant devenir prépondérant suivant que le réfractaire est cathodique ou anodique.

Dans cette hypothèse, l'électrode réelle est l'or si le réfractaire est cathodique et le réfractaire lui-même si celui-ci est anodique. Dans le premier cas, la surface réfractaire-bain correspond à la limite de deux électrolytes: le passage du courant n'amène aucune modification du bain, d'où aucune action sur la corrosion. Dans le deuxième cas, les bulles d'oxygène qui correspondent à la décharge des anions produisent, par un phénomène mécanique, une corrosion supplémentaire.

Les hypothèses sur le mode de conduction seront précisées dans une publication ultérieure. L'étude se poursuit avec d'autres réfractaires.

- (*) Séance du 22 février 1960.
- (1) P. Le Clerc et I. Peychès, Verres et Réfractaires, nº 6, novembre-décembre 1953.
- (3) E. Plumat, Silicates industriels, avril 1954, p. 141-154.
- (a) V. G. Dunaev et A. A. Litvakovskij, Steklo i Keram, no 3, mars 1958, p. 13-16.
- (1) M. Ihara, T. Yamamoto, A. Konishi et A. T. Arimori, Yoggo Kyokai Shi, 67, no 1, 1959, d'après Chem. Abstr., 53, 1959, 11 957 i.
- (5) La technique relative à l'emploi d'or liquide pour assurer le contact a été mise au point en collaboration avec C. Déportes.

(E. N. S., Électrochimie et Électrométallurgie de Grenoble.)

MÉTALLOGRAPHIE. — Traitement d'insertion d'azote dans la ferrite. Note (*) de MM. Jacques Pomey, Michel Mouflard, Alain Royez et Michel Wintenberger, présentée par M. Georges Chaudron.

Juste en dessous de la température eutectoïdique du diagramme fer-azote, il est possible d'obtenir la fixation et la diffusion d'azote en insertion dans la ferrite et de maintenir cet état par trempe. Ce traitement superficiel relève l'endurance aux efforts alternés de 85 %, grâce aux modifications structurales qui se produisent à l'échelle de la maille cristalline.

A 560°, température peu inférieure à celle de la transformation eutectoïdique $\alpha \Rightarrow \gamma$ du diagramme fer-azote, la solubilité de l'azote dans la ferrite est de 0,08 %, onze fois plus élevée que celle du carbone, de sorte que par l'action combinée de ces deux éléments d'insertion ses effets sur les traitements thermiques et sur les propriétés mécaniques des aciers doux sont exaltés.

Par réaction d'une atmosphère d'ammoniac dilué par de l'azote et de l'hydrogène provenant de la dissociation préalable d'ammoniac, on peut à 560° fixer de l'azote par insertion et le faire diffuser dans la ferrite sans aucune apparition de nitrure libre. Pour les éprouvettes de traction de 2 × 0,8 mm de section, la saturation à cœur est obtenue de manière homogène par un traitement de 30 h en présence de 15 % NH₃. Pour les éprouvettes d'endurance de 6,5 mm de diamètre, un traitement superficiel de 4 h en présence de 30 % NH₃ donne la saturation en surface avec une concentration décroissante sur une profondeur de 0,4 mm. Dans l'un et l'autre cas, la nitruration est suivie d'une trempe vive à l'eau froide, conservant cette structure à la température ambiante, sans aucune séparation de nitrure.

Le vieillissement spontané à la température ambiante peut être accéléré par chauffage entre 50 et 100° ou encore par un léger écrouissage. Nous avons établi que le vieillissement des éprouvettes traitées de manière homogène se traduit par un relèvement de la limite élastique dont la valeur limite 21 kgf/mm² est indépendante du moyen mis en œuvre pour l'obtenir. Les limites élastiques sont respectivement 30 pour l'acier doux, 42 pour le même après nitruration et trempe, 63 kgf/mm² après vieillissement naturel total.

Sur éprouvette de fatigue par flexion rotative, la limite d'endurance qui était de 23 pour l'acier extra-doux recuit initial, s'élève à 42,5 kgf/mm² sur les éprouvettes traitées superficiellement, qu'il y ait eu ou non de vieillissement préalable, naturel ou accéléré. Ce relèvement de 85 % de la limite d'endurance est remarquable, car la micrographie ne décèle aucune modification de structure dans les couches les plus superficielles de l'éprouvette; bien qu'il y ait relèvement de la dureté superficielle au cours de la

sollicitation alternée, cette modification favorable est donc à l'échelle de la maille cristalline.

On remarque que la région la plus chargée est le substratum de la couche nitrurée; c'est là qu'apparaissent très nettement les larges bandes de glissement intracristallines qui précèdent la crique de fatigue. Toutefois, la limite d'endurance trouvée montre que cette région a été considérablement soulagée par l'adaptation sous sollicitation alternée.

Le même mécanisme se manifeste aussi, mais avec une amplitude moins grande dans les aciers au carbone recuits ou trempés et revenus. C'est ainsi que dans un acier à 0,35 % C trempé martensitique et revenu à 600°, donnant à la traction 80 kgf/mm² de charge de rupture, la nitruration superficielle d'insertion α suivie de trempe fait remonter l'endurance de 43,5 à 62,5 kgf/mm². Si, au contraire, l'acier contient du chrome ou de l'aluminium, la limite de solubilité de l'azote dans la phase α est tellement abaissée que le relèvement des propriétés mécaniques n'existe plus.

Si, par contre, on effectue sur les éprouvettes d'acier doux nitrurées et trempées un revenu de 24 h à 150°, le nitrure de fer Fe,N précipite très finement et très régulièrement dans la ferrite. La limite élastique tombe de 63 à 38 et la limite d'endurance s'abaisse de 42,5 à 31,5 kgf/mm². Le revenu est donc préjudiciable, mais les pièces correctement traitées peuvent travailler jusqu'à 100° sans perdre leurs propriétés.

^(*) Séance du 29 février 1960.

MÉTALLOGRAPHIE. — Relations entre la restauration des propriétés mécaniques et de la résistivité électrique, et l'évolution des structures observées par microscopie électronique dans l'aluminium. Note (*) de MM. Christian Messager et Onourtague Dimitrov, présentée par M. Georges Chaudron.

Pour étudier l'influence de l'évolution structurale, observée par microscopie électronique (¹), sur les propriétés mécaniques de l'aluminium, des essais de microdureté ont été effectués sur une série d'échantillons d'aluminium raffiné dont la concentration en impuretés (déduite de la résistivité électrique à basse température) était voisine de 90.10⁻⁶. Sur ces

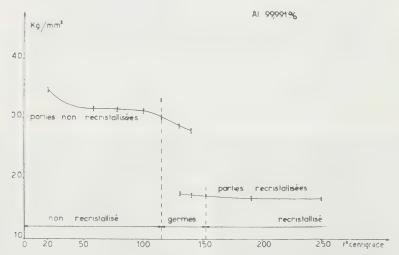


Fig. 1. — Variation de la microdureté (diagonale de l'empreinte carrée : 3ο μ) au cours de recuits isochrones d'une durée de 2 h.
Courbe supérieure : Empreintes effectuées sur la matrice.
Courbe inférieure : Empreintes effectuées sur les germes et sur les cristaux.

échantillons écrouis par laminage de 98 % et recuits à diverses températures pendant 2 h, on a mesuré la microdureté de la matrice écrouie, et, éventuellement, des portions recristallisées. La courbe supérieure de la figure 1 montre que la restauration de la microdureté se produit en deux stades; le premier correspond au perfectionnement des petits blocs observables dans la structure écrouie (4) et le second, qui a déjà été observé par Ricketts, Kelly et Beck (2) dans le cas de monocristaux écrouis, correspond au grossissement de ces blocs.

Pour mettre en évidence l'influence des impuretés sur ce phénomène nous avons étudié le comportement d'un aluminium purifié par zone fondue auquel a été ajouté du cuivre à la concentration de 120.10⁻⁶. Nous avions montré que, dans cet alliage, la recristallisation est précédée de deux stades d'évolution de la résistivité électrique, dont le second

s'accompagne d'une variation des propriétés mécaniques (3), (4). Le tableau I montre l'évolution parallèle de la résistivité électrique et de la charge à la rupture.

TABLEAU I.

Restauration des propriétés électriques et mécaniques à +87 °C. (Aluminium de zone fondue, additionné de 120.10-6 de cuivre.)

	Excès	
	de résistivité	
	restant	Charge
	après recuit	à la rupture
Traitement après écrouissage.	(%).	$(kg/mm^2).$
Recuit de 90 s à 0° C (élimination des lacunes)	100	$28,5 \pm 0,5$
Recuits de 90 s à 0° C + 33 s à 8-° C	65	$25, 2 \pm 1.7$
Recuits de 90 s à 0° C + 470 s à 87° C	40	$22,7 \pm 1,1$

N.~B. — La charge à la rupture du métal recristallisé à 200° C est de 10,7 \pm 0,7 kg/mm².

Les micrographies des figures 2, 3 et 4 sont relatives aux différentes étapes du recuit à 87° C. On constate qu'après 33 s à 87° C une partie notable de la résistivité électrique et de la charge à la rupture est restaurée, alors que la seule évolution observable micrographiquement est la disparition des dislocations présentes à l'intérieur des blocs. Le perfection-



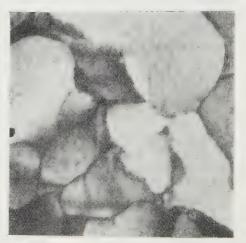


Fig. 2. Fig. 3. Fig. 3. Fig. 2. — Aluminium contenant 120.10 $^{-6}$ de cuivre. Écrouissage de 97 % dans l'azote liquide et recuit de 90 s à 0° C (G×30 000). Fig. 3. — Aluminium contenant 120.10 $^{-6}$ de cuivre. Écrouissage de 97 % dans l'azote liquide et recuit de 90 s à 0° C + 33 s à 87° C (G×30 000).

nement des limites entre blocs, visible après le recuit de 470 s à 87° C, correspond à une variation plus faible des propriétés mécaniques et électriques. Il faut toutefois noter qu'à ce stade il existe encore des limites incomplètement perfectionnées, alors que certains blocs commencent déjà à grossir.

Dans cet alliage, le grossissement des domaines précédant la germination, commence donc avant le complet perfectionnement de la structure. Par contre, dans un aluminium raffiné, contenant des impuretés à une



Fig. 4. — Aluminium contenant 120.10⁻⁶ de cuivre. Écrouissage de 97 % dans l'azote liquide et recuit de 90 s à 0° C + 470 s à 87° C (G×20 000).

teneur de 300.10⁻⁶, ces deux stades sont séparés par un intervalle de température de 100° C (¹). Les impuretés exercent donc une influence retardatrice plus importante sur le grossissement des domaines que sur leur perfectionnement.

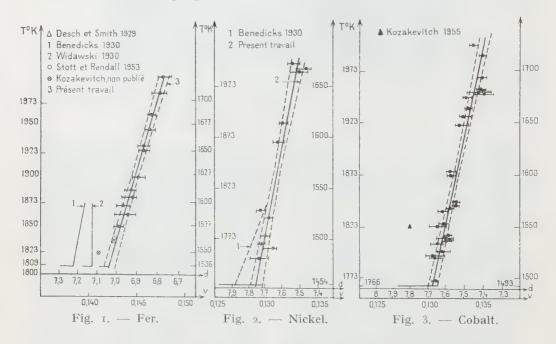
- (*) Séance du 29 février 1960.
- (1) C. Messager et O. Dimitrov, Comptes rendus, 249, 1959, p. 1658.
- (*) B. G. RICKETTS, A. KELLY et P. A. BECK, Trans. A. I. M. E., 215, 1959, p. 949.
- () O. Dimitrov, Comptes rendus, 249, 1959, p. 265.
- (1) O. Dimitrov, Comptes rendus, 247, 1958, p. 2355.

(Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.)

MÉTALLURGIE. — Densité du fer, du nickel et du cobalt à l'état liquide. Note (*) de M. Louis-Didier Lucas, présentée par M. Paul Pascal.

On étudie la variation du volume spécifique en fonction de la température à l'état liquide, à partir d'une température voisine de celle de la fusion jusque vers 1700° C.

Pour déterminer le volume spécifique de métaux à l'état liquide, notre choix s'est porté sur la méthode utilisée par Van Vlack (¹). Elle consiste à mesurer la pression juste nécessaire pour détacher une bulle gazeuse d'un tube de soufflage placé successivement à deux niveaux différents



bien définis dans le métal liquide.

Le mode opératoire a été exposé dans une précédente Note (2). On a procédé cependant à deux vérifications :

- Le coefficient de dilatation moyen de l'alumine que nous avions déduit des valeurs trouvées par Ebert et Tingwaldt (³) a été calculé (⁴) en utilisant le dilatomètre absolu enregistreur à haute température de Baudran (⁵), ce qui a permis de vérifier la correction due à la dilatation du tube de bullage entre la température ambiante T₀ et la température de travail T.
- La correction due à l'immersion du tube de bullage et ayant pour conséquence de faire varier la hauteur du métal liquide, fut éliminée en opérant de la manière suivante : on procède à une première mesure avec le tube de bullage à une hauteur z_1 au-dessous de la surface du liquide, tout en ayant plongé dans le métal d'une hauteur z_2 une gaine d'alumine

de même diamètre et de même qualité que le tube de bullage. Une deuxième mesure est ensuite effectuée à une hauteur z_2 , la gaine d'alumine étant alors à une hauteur z_1 . Les volumes du liquide déplacé étant égaux et de signe contraire, la hauteur de métal ne varie pas. Ces mesures ont confirmé les corrections utilisées précédemment dans le cas d'un tube de bullage unique.

De nombreuses mesures sont faites à différentes températures sur du fer pur obtenu par fusion et coulée sous vide, sur du nickel et sur du cobalt de haute pureté, dont les teneurs totales en impuretés ne dépassent pas respectivement 0,05, 0,15 et 0,002 %.

Les figures 1, 2 et 3 rassemblent nos données expérimentales ainsi que celles d'autres auteurs. Nos résultats sont obtenus en traçant la droite de régression des volumes spécifiques en fonction des températures.

Les valeurs numériques, ainsi que l'écart type σ_v de la valeur moyenne $\bar{\nu}$ et l'écart type de la pente de la droite de régression $\sigma_{\partial v/\partial t}$, se résument comme suit, avec $\alpha = (1/\nu)(\partial \nu/\partial t)$:

$$\begin{split} v_{Fe} &= \text{0.1421} + 3\text{0.7.10}^{-6} \quad (T_{^0K} - 1809), & \quad \alpha_{Fe} = 216.10^{-6}, \\ &\quad \text{avec} \quad \sigma_{e} = \text{0.13.10}^{-1}, & \quad \sigma_{\frac{m}{n\ell}} = \text{0.3.8.10}^{-6}; \\ v_{Co} &= \text{0.1304} + 2\text{0.9.10}^{-6} \quad (T_{^0K} - 1766), & \quad \alpha_{Co} = 16\text{0.10}^{-6}, \\ &\quad \text{avec} \quad \sigma_{e} = \pm 1.7.10^{-6}, & \quad \sigma_{\theta \nu} = \pm 2.4.10^{-6}; \\ v_{Ni} &= \text{0.1290} + 18.4.10^{-6} \quad (T_{^0K} - 1727), & \quad \alpha_{Ni} = 142.10^{-6}, \\ &\quad \text{avec} \quad \sigma_{\nu} = \pm 2.2.10^{-6}, & \quad \sigma_{\theta \nu} = \pm 3.10^{-6}. \end{split}$$

Pour le fer, les mesures de Benedicks (°) semblent entachées d'erreurs importantes, dues aux conditions expérimentales assez défavorables : contamination par les réfractaires et l'atmosphère de l'espace laboratoire (formation de scories sur le métal ne pouvant pas donner une surface reproductible pour les contacts électriques). Desch (°) utilise la méthode directe de poussée d'Archimède sur du fer à 0,04 % C. Stott (°) obtient des mesures de précision en perfectionnant la méthode du pycnomètre. Il étudia la densité du fer pur liquide (impuretés inférieures à 0,2 %) en remplissant sous vide un pycnomètre en alumine. On peut considérer l'accord avec les résultats de Desch et Stott comme très satisfaisant.

Pour le nickel, les mesures de Benedicks ne permettent pas d'assurer un coefficient de dilatation avec une bonne approximation, vu que l'intervalle de température utilisé (50°) est très restreint.

En ce qui concerne la densité du cobalt liquide, la littérature ne nous donne aucune valeur, si ce n'est celle calculée graphiquement par P. Kozakevitch (°), en mesurant le volume d'une goutte de métal liquide, pour ses études de tension superficielle. L'écart entre cette estimation et nos mesures n'est pas grand, vu la difficulté et la dispersion de la méthode graphique.

- (*) Séance du 1er février 1960.
- (1) L. H. VAN VLACK, J. Metals, 3, 1951, p. 251.
- (2) L.-D. Lucas, Comptes rendus, 248, 1959, p. 2336.
- (3) H. EBERT et C. TINGWALDT, Phys. Z., 37, 1936, p. 471.
- (4) Cette étude a été faite par la Société française de Céramique.
- (3) BAUDRAN, Bull. Soc. franç. Céramique, 27, 1955, p. 13.
- (6) C. Benedicks, N. Ericsson et G. Ericson, Archiv Eisenh., 3, 1930, p. 473. (7) C. H. DESCH et B. S. SMITH, J. Iron and Steel Inst., 119, 1929, p. 358.
- (') V. H. Stott et J. H. Rendall, J. Iron and Steel Inst., 175, 1953, p. 374.
- (1) P. Kozakevitch, Comptes rendus, 244, 1957, p. 335.

(Département Chimie physique, Institut de Recherches de la Sidérurgie, 185, rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — Sur le vieillissement sous tension après traction à froid du chlorure de polyvinyle. Note (*) de MM. Jean-Claude Bauwens et Georges Homès, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Le chlorure de polyvinyle, étiré au delà de la limite élastique puis vieilli sous tension, présente à la reprise de la traction, un crochet à la limite élastique dont la hauteur croît avec la durée du vieillissement. Nous attribuons ce phénomène à un accroissement du degré d'ordre latéral.

Nous avons soumis à la traction des éprouvettes en chlorure de polyvinyle (1). La courbe charge-élongation est représentée sur la figure 1. Nous avons interrompu la traction après la striction des éprouvettes,

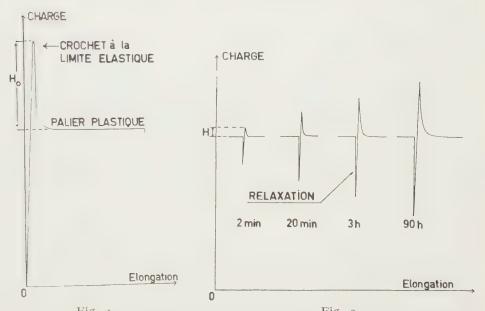


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbe charge-élongation jusqu'à rupture de l'éprouvette.

Fig. 2. — Reprise de la traction après diverses durées d'interruption sous tension.

c'est-à-dire dans le palier plastique de la courbe, tout en laissant les éprouvettes sous tension. Il se produit alors une relaxation de la matière.

Nous avons ensuite repris la traction après des périodes d'interruption variables et nous avons constaté la réapparition, sur la courbe, d'un crochet à la limite élastique, dont la hauteur croît avec la durée de l'interruption de la traction (fig. 2 et 3).

Ce phénomène de vieillissement ne se produit que sous tension et, de plus, disparaît après un vieillissement ultérieur sans tension.

Nous pensons que cet effet est dû à un accroissement du degré d'ordre latéral (²) qui représente en quelque sorte le degré de perfection du réseau cristallin formé par l'empilement de segments parallèles de macromolécules linéaires.

L'accroissement du degré d'ordre latéral correspond à un état d'énergie potentielle moindre; il faut donc, pour le détruire, un apport d'énergie supérieur qui se manifeste dans la courbe charge-élongation par la présence d'un crochet à la limite élastique.

L'application d'une tension a pour effet de rapprocher, au fur et à

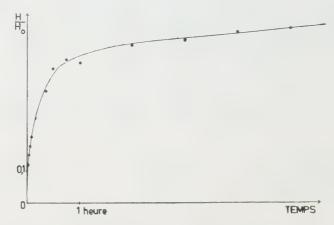


Fig. 3. — Accroissement de la hauteur du crochet à la limite élastique en fonction de la durée d'interruption de la traction.

mesure de la relaxation de la matière, les segments de macromolécules perpendiculairement à la direction de la tension; de ce fait, elle favorise l'accroissement du degré d'ordre latéral.

La suppression de la tension permet la relaxation en sens inverse et le retour à l'état initial.

(*) Séance du 25 février 1960.

(1) K. JÄCKEL, Kolloid Z., 137, 1954, p. 129 à 169.

(²) G. Homès, Homès-Cahen L. et A. Maquestiau, Rapport d'activité du Comité d'Étude de l'État Solide sous les auspices de l'I. R. S. I. A., relatif aux années 1954 et 1955, chap. IV. Bruxelles, 1956, Institut pour l'Encouragement des Recherches scientifiques dans l'Industrie et dans l'Agriculture (I. R. S. I. A.), 6, rue de Craeyer.

CHIMIE GÉNÉRALE. — Alcoylation aliphatique en présence de chlorure métallique en solution chlorhydrique. Note de MM. Lucien Bonnot et Robert Jenny, présentée par M. Paul Pascal.

L'emploi de solutions aqueuses de chlorure ferrique saturées par l'acide chlor-hydrique permet l'alcoylation de l'isobutane par l'isobutène.

Il a été montré (') que les solutions chlorhydriques de divers chlorures métalliques possèdent dans l'alcoylation des aromatiques, une activité catalytique pouvant être supérieure à celle qui est observée dans les conditions classiques d'emploi, c'est-à-dire à l'état anhydre.

Nous avons essayé de réaliser par ce type de catalyseur l'alcoylation des isoparaffines par les oléfines. Cette réaction exige en général l'emploi des catalyseurs les plus actifs (²). Il en est de même pour les chlorures aqueux. Ainsi dans les conditions utilisées, le chlorure de zinc aqueux ne nous a pas donné de résultats, tandis que le chlorure ferrique a permis de fixer l'isobutène sur l'isobutane avec formation d'isooctane.

L'exemple suivant montre les méthodes opératoire et analytique employées. Le mélange d'isobutane et d'isobutène dans les proportions de 2 à 1, maintenu liquide par une pression d'azote de 40 kg/cm² est agité pendant 1 h 30 à 25° C avec une solution de composition Fe Cl₃-2,5 H₂O saturée d'acide chlorhydrique. Le volume de catalyseur est égal au volume de la phase organique.

Après la réaction, l'autoclave est refroidi à — 65° C, dégazé, et la phase organique liquide est séparée de la phase catalytique solide. Le gaz obtenu par évaporation, à la température ambiante, de la phase organique est analysé par chromatographie sur colonne au tétraisobutylène. Il est constitué par de l'isobutane pur. Les produits restants sont, après lavage et séchage, analysés, soit par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne au β . β '-oxydipropionitrile, soit par spectrométrie infrarouge après fractionnement par distillation. La teneur en oléfines est déterminée par la mesure de l'indice de brome par conductimétrie et le rapport entre hydrocarbures saturés et oléfines par la chromatographie sur silicagel avec indicateur fluorescent.

L'alcoylat obtenu, dans le rendement de 112 % en poids par rapport à l'oléfine, contient : 53,7 % de chlorure de butyle tertiaire et 46,3 % d'hydrocarbures saturés.

L'isooctane représente les 86,3 % de ces hydrocarbures saturés, le reste étant constitué, en quantités décroissantes, de 2.4-diméthylpentane, 2.3-diméthylbutane et isopentane. Les produits retenus par le catalyseur sont surtout constitués par des polymères chlorés provenant du chlorure de butyle tertiaire.

La réaction principale conduit donc à la formation d'isooctane, les autres produits s'expliquent par les réactions secondaires qui ont habituellement lieu dans cette réaction (²) : réactions de transfert d'hydrogène, d'alcoylation destructive, de polymérisation et de formation d'ester à partir de l'oléfine.

Nous avons vérifié que les hydrocarbures formés ne provenaient pas d'une polymérisation « conjointe » de l'isobutène selon Whitmore (³). En utilisant l'isobutène pur, en l'absence d'isobutane, ou en remplaçant l'isobutane par le butane normal, le seul produit de réaction est le chlorure de butyle tertiaire.

Nous avons commencé l'étude de l'influence sur la vitesse de réaction et la composition de l'alcoylat obtenu, des divers facteurs intervenant dans la réaction.

L'augmentation de la température n'est pas favorable par suite du pouvoir oxydant du catalyseur. Il y a destruction de la phase organique avec réduction du fer ferrique et formation de résidus insolubles.

Les essais ont été effectués entre 5 mn et 6 h. Dans tous les cas, tout l'isobutène était consommé; la quantité de polymères formés aux dépens du chlorure de butyle tertiaire augmente avec le temps.

L'augmentation de l'excès de l'isobutane par rapport à l'isobutène diminue les produits formés par réactions secondaires, en particulier chlorure de butyle tertiaire et polymères oléfiniques ou chlorés, ces derniers pouvant se trouver non seulement dans la phase organique mais aussi dans la phase aqueuse. L'augmentation de la quantité de catalyseur par rapport à la phase organique produit le même effet, de même que l'amélioration de l'agitation.

La trop grande dilution du chlorure métallique favorise les réactions parasites, c'est ainsi qu'avec Fe Cl₃-4 H₂O on voit apparaître dans les produits secondaires, à côté du chlorure de butyle tertiaire, de faibles quantités d'oléfines en particulier le 2.2.4-triméthylpentène-1.

Enfin la présence d'acide chlorhydrique est indispensable mais un trop grand excès, obtenu en remplaçant la pression d'azote par une pression d'acide chlorhydrique, favorise la formation du chlorure de butyle tertiaire.

L'étude en cours de l'influence des divers paramètres, permettra d'augmenter encore la sélectivité de la réaction.

(1) R. Jenny, Comptes rendus, 246, 1958, p. 3877; 248, 1959, p. 3555.

(3) F. C. Whitmore, Ind. Eng. Chem., 26, 1934, p. 94.

(Institut français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.)

⁽²⁾ L. Schmerling, *The Chemistry of petroleum hydrocarbons*, vol. 3, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955, p. 363.

CHIMIE ANALYTIQUE. — Sur une méthode d'analyse des mélanges de solvants chlorés par chromatographie gazeuse à basse température et détection électrochimique. Note de MM. MARCEL GUILLOT et Alain Berton, présentée par M. René Fabre.

Une méthode de chromatographie gazeuse à 20°, suivie de pyrolyse, permet d'individualiser dans l'air les dérivés chlorés d'un mélange, en les décelant successivement grâce à des piles galvaniques spéciales, très sensibles aux vapeurs acides.

La détection spécifique de certains dérivés chlorés dans des mélanges de solvants industriels pose au chimiste des problèmes souvent difficiles à résoudre. L'un de nous (1) a montré l'utilité, dans ce cas, de la spectrométrie d'absorption ultraviolette et infrarouge. D'autre part, la détection dans l'air de traces de dérivés halogénés organiques a été utilisée il y a longtemps comme moyen de déceler la présence de traces d'agressifs chimiques dans l'atmosphère. A. Kling (2) a utilisé l'un des premiers, dans ce but, la pyrolyse préalable, avec détection ultérieure par des indicateurs colorés, des hydracides halogénés en résultant. Enfin, la chromatographie de partition à phase stationnaire, dite chromatographie gazeuse, permet de séparer les constituants d'un mélange gazeux, et en particulier ceux d'un mélange de solvants. On emploie généralement une colonne, où un liquide très peu volatil constitue la phase stationnaire, fixée sur un support solide, et dans laquelle circule le mélange à analyser, véhiculé par un gaz inerte, le tout étant porté à une température convenable, généralement supérieure à 100°. Dans les gaz sortants, la détection des vagues successives de composés séparés les uns des autres est assurée par un dispositif électrique. Si l'on dispose d'un appareil détecteur final d'une très grande sensibilité, il devient possible d'opérer sur de très petites quantités du mélange à analyser vaporisé dans l'air ou dans un gaz inerte, et l'on peut alors opérer le fractionnement sur la colonne, même à la température ordinaire. S'il s'agit de dérivés halogénés, on peut procéder, après la séparation chromatographique, à une opération de pyrolyse génératrice d'hydracides qui, véhiculés jusqu'à l'appareil détecteur, y seront décelés. Nous utilisons pour cela des récepteurs galvaniques sensibles uniquement aux vapeurs acides. Ces appareils rentrent dans le cadre des osmopiles que l'un de nous a déjà décrites (3); elles sont beaucoup plus sensibles que les pH-mètres ou conductimètres usuels, et répondent, par conséquent, aux exigences de la chromatographie à basse température.

Dans notre montage actuel, les vapeurs de solvants sont entraînées directement par un courant d'air à 20°, et traversent une colonne de celite (kieselguhr pur) imbibé de phtalate de butyle ou d'une huile siliconée; cette colonne a un diamètre de 5 mm et une longueur de quelques dizaines de centimètres. Le courant gazeux sortant est pyrolysé par un fil de platine

porté au rouge, puis atteint l'osmophile (Pt-eau-Pt) directement reliée à un galvanomètre sensible. Les variations du courant galvanique sont notées en fonction du temps, ou enregistrées directement sans amplification, soit par un suiveur de spot, soit par un enregistreur instantané direct, utilisant un papier photographique spécial, sensible sans révélation à la lumière ultraviolette du spot fourni par une lampe à vapeur de mercure. Le tracé obtenu, qui enregistre les variations du courant, présente une série de « pics » successifs, comme dans la méthode classique, la position de ces pics en fonction du temps variant avec la nature du composé chloré isolé, tandis que l'amplitude du pic est fonction de la concentration.

Pour étalonner l'appareil, on procède à des essais, dans les mêmes conditions exactement, avec des produits purs de constitution connue, ce qui permet d'identifier sur les tracés les positions des maximums correspondant aux différentes espèces chimiques en expérience. On distingue aisément de cette manière, en particulier, les dichloréthylènes, le trichloréthylène, le perchloréthylène, les dichloréthanes, les trichloréthanes, les tétrachloréthanes, le chlorure de méthylène ou dichlorométhane, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, etc. La détermination de la hauteur des pics, rapportée à celle de mélanges-étalons, permet une estimation quantitative, avec une précision variable évidemment avec chacun de ces composés.

Les prises d'essais nécessaires sont extrêmement faibles. Quand l'air est saturé par les composés chlorés, une fraction de millilitre, ou quelques millilitres d'air saturé à la température ordinaire sont suffisants. Si l'on opère sur le mélange de solvants liquides, une fraction de microlitre, ou quelques microlitres, suivant les cas, doivent être utilisés.

L'ensemble de ce montage constitue un appareil d'analyse chromatographique gazeuse extrêmement simple et peu onéreux. En outre, on peut de la sorte analyser des dérivés fluorés, bromés, iodés, ou même soufrés, les acides sulfureux ou sulfurique formés dans l'air par pyrolyse étant, eux aussi, détectés dans ces conditions.

Des osmopiles différentes, choisies pour leur sensibilité aux vapeurs d'autres familles chimiques — comme, par exemple, les alcools, les dérivés éthyléniques, les hydrocarbures aromatiques, les phénols, etc. — permettent d'appliquer cette méthode, sans pyrolyse cette fois, à des mélanges d'un grand nombre de solvants organiques volatils.

⁽¹⁾ A. Berton, Bull. Soc. Chim., (5), 16, 1949, p. 858-866; Chimie analytique, 38, 1956, p. 257.

⁽²⁾ A. Kling, Bull. Acad. Méd., 119, 1938, p. 75-82.

⁽³⁾ A. Berton, Chimie analytique, 41, 1959, p. 351-358; Comptes rendus, 250, 1960, p. 126-127.

CHIMIE MINÉRALE. — Deux nouveaux composés de l'aluminium : le thiochlorure et le thioamidure. Note de MM. Paul Hagenmuller et Jean Rouxel, présentée par M. Paul Pascal.

En tube scellé à 350° C le chlorure d'aluminium réagit avec le sulfure en donnant naissance à un thiochlorure AlSCl. Celui-ci cristallise selon un réseau feuilleté orthorhombique (a=8,09 Å, b=10,52 Å, c=3,86 Å). L'action de l'ammoniac à 20° C sur le thiochlorure mène à un thioamidure AlSNH₂, 2NH₃, qui perd une molécule NH₃ à 60° C et une seconde à 100° C. Quelques propriétés des nouveaux composés sont étudiées,

Schäfer, Wittig et Wilborn (¹) préparent un oxychlorure d'aluminium AlOCl en faisant réagir le chlorure AlCl₃ sur divers oxydes.

Par action en tube scellé à 350° C du chlorure d'aluminium en excès sur le sulfure Al₂S₃, nous obtenons un produit qui, après sublimation à 200° C du chlorure résiduel, répond à la formule AlSCl:

$$Al_2S_3 + AlCl_3 = 3AlSCI.$$

Lorsque le tube scellé a subi un recuit de 15 jours, le thiochlorure se présente sous forme de cristaux blancs d'aspect fibreux, de masse spécifique 1,87 g/ml. Il est caractérisé par un spectre Debye-Scherrer. Sa structure est orthorhombique, ses paramètres ont été déterminés : a=8,0, Å; b=10,5, Å; c=3,8, Å. Chaque maille comprend quatre groupements AlSCI. L'analogie du spectre X avec celui des thiochlorures d'antimoine et de bismuth de Dönges (²) permet de penser que AlSCI cristallise selon un réseau feuilleté, chaque feuillet contenant des chaînes parallèles alternantes formées d'atomes d'aluminium et de soufre d'une part, de chlore d'autre part :

d(Å).	I.	hkl.	$d(\Lambda)$.	I.	hkl.
8,11	TF	100	2,67	tf	230
5,26	tf	020	2,46	tf	221
3.78	f	210	1,99	tf	410
3,33		111	1,82	f	022
2,93	F	121	1,74	f	202
2,78		201	1,65	f	222

Une étude radiocristallographique ultérieure nous a montré que le thiochlorure se forme également par action du chlorure AlCla sur divers sulfures (sodium ou zinc par exemple) ou même sur le soufre. Mais ces réactions sont soit incomplètes, soit trop brutales, le thiochlorure formé se décomposant alors partiellement.

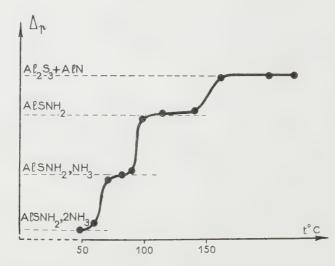
Le thiochlorure se dissocie sous vide dès 370°C en redonnant le sulfure et le chlorure.

Hygroscopique, il doit être manipulé à l'abri de l'humidité. Des traces de vapeur d'eau à 20° C l'hydrolysent avec formation successive d'oxychlorure et de boehmite :

 $AISCI + II_2O = AIOCI + II_2S,$ $AIOCI + II_2O = AIO(OII) = IICI.$ L'oxygène réagit à 200° C. La réaction prédominante est une libération de soufre :

$$_2AISCI + O_2 = _2AIOCI + _2S.$$

A 20°C, sous pression d'ammoniac de 1 atm, 4 mol NH3 sont fixées pour 1 mol AlSCl. Une étude chimique et radiocristallographique met en



évidence la formation de chlorure d'ammonium et d'un thioamidure AISNH₂, 2NH₃:

$$MSCI = {}_{1}^{*}NH_{5} = NH_{4}CI + MSMI_{2}, 2MI_{5}.$$

Ce dernier se présente sous forme de poudre jaunâtre. Pyrolysé sous vide, il perd une molécule d'ammoniac à 60° C, une seconde à 100° C. Le thioamidure AlSNH₂ se décompose à 160° C avec libération d'ammoniac; le résidu est un mélange de nitrure et de sulfure d'aluminium (fig.):

$$3 \text{ AIS MI}_2 = \text{AIN} + \text{AI}_2 \text{S}_3 + 2 \text{ MI}_3$$
.

Mais, sous pression d'ammoniac de 1 atm, la molécule AlSNH₂ se transforme à 150° C en nitrure après rupture de la liaison Al—S:

$$MSMI_2 = MX + SII_2$$
.

A 50°C le thioamidure fixe le gaz chlorhydrique anhydre avec régénération du thiochlorure :

$$AISNII_2$$
, $2NH_3 + 4HCI = AISCI + 3NII_4CI$.

Composés originaux d'une très grande souplesse de réaction, les thiochlorure et thioamidure d'aluminium sont, en fait, des prototypes de nouvelles séries de composés aluminiques qui feront l'objet de publications ultérieures.

(2) E. Dönges, Z. anorg. allg. Chem., 263, 1950, p. 112.

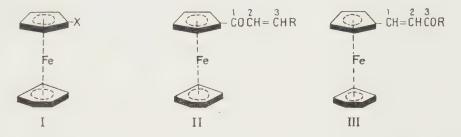
(Laboratoire de Chimie minérale A, Faculté des Sciences, Rennes.)

⁽¹⁾ H. Schäfer, F. Wittig et W. Wilborn, Z. anorg. allg. Chem., 297, 1958, p. 48.

CHIMIE ORGANIQUE. — Polarographie des dérivés du ferrocène et synthèse de ferrocényl-alcoylpropénones. Note (*) de MM. Jean Tirouflet et Jacques Boichard, présentée par M. Marcel Delépine.

Les substituants — I, — M repoussent la vague anodique du ferrocène vers les potentiels positifs. La réversibilité $\operatorname{FcH} - e \subset \operatorname{FcH^+}$ n'a pu être démontrée que pour le ferrocène (¹) lui-même. Étude de la vague cathodique pour différents composés FcX réductibles. Synthèse et polarographie des ferrocényl-alcoyl-propénones.

Les dérivés substitués du ferrocène (I) peuvent donner deux types de vagues polarographiques : une vague anodique due à l'oxydation du squelette ferrocène en sel de ferricinium (²) et une vague cathodique caractéristique du substituant X si X est réductible.



Vague anodique. — La vague anodique du ferrocène lui-même apparaît avant l'oxydation du mercure et peut être étudiée sur anode de mercure. Par contre, pour les substituants X à effet — I, — M, la vague est repoussée au-delà de + 0,40 V et il faut utiliser une électrode tournante de platine. Les mesures ont été faites en solution hydroalcoolique (alcool, 50 %; HClO₄, 0,5 N; $c=2.10^{-3}$ M/l). Les potentiels de demi-vague sont respectivement, pour X variable : H, + 0,20; C(CH₃)=NOH, + 0,40; CH=NOH, + 0,42; CHO, + 0,51; COCH₃, + 0,51; CN, + 0,58 (volts E. C. S.).

Après oxydation nitrique de la solution de ferrocène la vague cathodique de l'ion ferricinium apparaît à un potentiel peu différent de celui de la vague anodique. Pour les autres dérivés l'oxydation nitrique fait bien disparaître la vague anodique mais le polarogramme de la solution obtenue est très complexe et il n'y a pas réversibilité. La synthèse des composés I a déjà été indiquée (³).

 $Vague\ cathodique$. — La vague de la fonction X présente les mêmes caractéristiques que celles observées en série benzénique. En particulier, les fonctions du type —C(R) = NA donnent des polarogrammes analogues à ceux du benzaldoxime. En général, le potentiel de demi-vague est plus négatif que celui du composé benzénique correspondant. Pour le ferrocène-aldéhyde on observe une prévague d'adsorption et la courbe i=f(t) tracée pendant la vie d'une goutte présente des anomalies caractéristiques.

Synthèse et polarographie des chalcones (II) et (III). — Les chalcones des types (II) et (III) ont été synthétisés pour obtenir des motifs monomères susceptibles de copolymériser avec les dérivés vinyliques. Les chalcones (II) sont obtenus par condensation de l'acétylferrocène sur les aldéhydes aromatiques ou hétérocycliques en milieu alcalin. La condensation du ferrocènealdéhyde sur les cétones donne, dans les mêmes conditions, les chalcones (III).

Les caractéristiques des ferrocényl-1 alcoyl-3 propène-2 one-1 (II) sont données ci-après.

			F
Aldéhyde condensée.	R.	Chalcone obtenue.	(°(',').
Benzaldéhyde	C_nH_{τ}	$(C_{19}H_{16}OFe)$	+3 7 (4)
Thiophènealdéhyde	$C_3\Pi_nS$	$(C_{17} H_{14} OS Fe)$	149
Furfural	C_1H_2O	$(\operatorname{C}_{17}\operatorname{H}_{14}\operatorname{O}_2\operatorname{Fe})$	158
Pyrrolaldéhyde	C_sH_sN	$(C_{17}\Pi_{13}ONFe)$	208
Formyl-2 pyridine	$C_5 H_4 N$	$(C_{18} II_{15} ONFe)$	153
Formyl-3 pyridine	$C_5 H_4 N$	$(C_{18}H_{15}ONFe)$	172
Formyl-4 pyridine	$C_5 H_5 N$	$(C_{18}H_{15}ONFe)$	196
p-cyano benzaldéhyde	C_7H_4N	$(C_{20}H_{15}ONFe)$	225
<i>p</i> -chlorobenzaldéhyde	C_6H_4Cl	$(C_{10}H_{15}OClFe)$	β α 119 β 160
<i>p</i> -métoxybenzaldéhyde	C_7H_7O	$(C_{20}H_{18}O_{2}Fe)$	150
<i>p</i> -nitrobenzaldéhyde	$C_6H_4O_2N$	$(C_{19}H_{15}O_{3}NFe)$	190
β-naphtaldéhyde	$C_{10}H_{7}$	$(C_{23}H_{18}OFe)$	204
Nitro-4 formyl-2 pyrrol	$C_4 H_3 O_2 N_2$	$(C_{17}H_{14}O_3N_2Fe)$	275 déc.
Nitro-5 formyl-2 pyrrol	$\mathrm{C_4H_3O_2N_2}$	$(\mathrm{C}_{17}\mathrm{H}_{14}\mathrm{O}_{3}\mathrm{N}_{2}\mathrm{Fe})$	241 déc.

Il est particulièrement intéressant de noter que la condensation de l'acétylferrocène avec les pyridinaldéhydes donne facilement le chalcone et non les produits de condensation plus élevés qu'on observe fréquemment avec ces aldéhydes. Le ferrocényl-1 [p-chlorophényl]-3 propène-2 one-1 peut être isolé sous deux formes cristallines. Les spectres infrarouges de ces deux formes sont identiques (Nujol).

Dans la série des ferrocényl-1 alcoyl-3 propène-1 one-3 (III) nous avons isolé : ferrocényl-1 [thényl-2']-3 propène-1 one-3 (C₁₇H₁₄OSFe) F 140°; ferrocényl-1 [pyrryl-2']-3 propène-1 one-3 (C₁₇H₁₅NOFe) F 188°; ferrocényl-1 (o-hydroxyphényl]-3 propène-1 one-3, F 157-158°. Ce dernier composé, déjà signalé par Schlögel (5), constitue une voie d'accès aux chromanones dérivés du ferrocène.

Les chalcones (II) présentent toutes une vague cathodique caractéristique du groupement —CO—CH=CH—. Mais la morphologie de cette vague varie avec la nature de l'aldéhyde condensée. Si la fonction aldéhyde condensée est portée par le squelette du benzène, du thiophène, du furanne ou du pyrrole, l'évolution des vagues avec le pH rappelle sensiblement les résultats obtenus avec les benzalacétophénones (vague à 1 e en milieu acide et à 2 e en milieu alcalin).

Par contre, si la fonction aldéhyde condensée est portée par le squelette de la pyridine, l'évolution des vagues avec le pH est très différente. Dans toute la zone des pH on observe une vague de hauteur pratiquement invariante et correspondant sensiblement à deux électrons.

Le comportement polarographique particulier des chalcones de la pyridine est une nouvelle manifestation des anomalies polarographiques systématiques apportées par le noyau de la pyridine (6).

Les résultats polarographiques détaillés relatifs à ces différentes chalcones seront publiés ultérieurement (7).

- (*) Séance du 29 février 1960.
- (1) Nous désignerons le ferrocène par FcH.
- (2) J. A. PAGE et G. WILKINSON, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 6149.
- (a) G. D. Broadhead, J. M. Osgerby et P. L. Pauson, J. Chem. Soc., 1958, p. 650-656.
- (1) M. D. RAUSCH et L. E. COLEMAN, J. Org. Chem., 23, 1958, p. 107.
- (5) K. Schlögel, Monatsh. Chem., 88, 1957, p. 601-621 (C. A., 1958, 14581 g).
- (6) J. Tirouflet, Communication au IIe Congrès International de Polarographie, Cambridge, 1959 (sous presse).
- (7) J. Tirouflet, E. Laviron, J. Metzger et J. Boichard (Mémoire à paraître dans Collection of czechoslovak chemical communications).

(Faculté des Sciences, Dijon.)

CHIMIE ORGANIQUE. — Nouvelle synthèse de la primétine. Note de M. Jean Chopin et M^{11e} Michèle Chadenson, présentée par M. Marcel Delépine.

La primétine (dihydroxy-5,8 flavone) a été obtenue par oxydation à l'iode de la diacétoxy-5,8 flavanone et saponification de la diacétoxy-5,8 flavone formée. L'importance biogénétique de cette réaction est discutée.

Dans une précédente publication (¹), nous avions décrit l'obtention, par débenzylation acide de la tribenzyloxy-2′.3′.6′ chalcone (I) ou par déméthylation bromhydrique de la diméthoxy-5.8 flavanone (IV), d'une dihydroxyflavanone F 190° dont la méthylation par le sulfate de méthyle conduisait à la diméthoxy-5.6 flavanone (VII). Nous en avions alors conclu à une structure de dihydroxy-5.6 flavanone (V) pour la substance F 190°.

Or, Krishnamurty et Seshadri (²) ont récemment montré que cette flavanone F 190° donnait par méthylation au diazométhane l'hydroxy-5 méthoxy-8 flavanone (III) et ne pouvait être par conséquent que la dihydroxy-5.8 flavanone (II), la formation de la diméthoxy-5.6 flavanone (V) s'expliquant alors par la transposition (¹) de l'hydroxy-5 méthoxy-8 flavanone (III), intermédiairement formée, en hydroxy-5 méthoxy-6 flavanone (VI), suivie de la méthylation complète de cette dernière.

$$BzO$$

$$BzO$$

$$CO$$

$$CH$$

$$CH - C_6H,$$

$$OBz$$

$$RO O$$

$$R'O$$

$$RO O$$

$$R'O$$

$$(H) R = R' = H (V)$$

$$(HI) R = H, R' = CH_3 (VI)$$

$$(IV) R = R' = CH_3 (VI)$$

$$(VIII) R = R' = CH_3 (VII)$$

Nous avons confirmé les conclusions des auteurs indiens en traitant la dihydroxyflavanone F 190° par un grand excès de sulfate de méthyle pendant un temps suffisamment court (1 h) pour éviter d'une part l'ouverture en chalcone et d'autre part la transposition de l'éther monométhylique intermédiaire.

Dans ces conditions, nous avons effectivement obtenu l'hydroxy-5 méthoxy-8 flavanone (III).

Nous avons alors songé à utiliser la dihydroxy-5.8 flavanone pour une nouvelle synthèse de la primétine. Cette flavone, isolée par Nagai et Hattori (3) des feuilles de *Primula modesta*, est la dihydroxy-5.8 flavone (IX) comme l'ont établi les travaux de W. Baker (4), (5) et Horii (6) et les synthèses de Nakazawa (7) et Rajagopalan, Rao et Seshadri (8).

Par acétylation de la dihydroxy-5.8 flavanone par l'anhydride acétique en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique, nous avons obtenu un diacétate (VIII), F 132-133°, λ_{max} 255 et 320 m μ (éthanol) dont le traitement par l'iode en milieu acétique suivant l'élégante technique de Narasimhachari et Seshadri (°) a conduit à la diacétoxy-5.8 flavone, F 191-192°, non abaissé par mélange avec un échantillon authentique de diacétate de primétine, F 189-190°, dû au Professeur W. Baker. Les spectres ultraviolets sont identiques, $\lambda_{max} = 257$ et 295 m μ (éthanol).

La saponification du diacétate par la soude alcoolique à 5 % (2 mn au bain-marie bouillant) conduit à la dihydroxy-5.8 flavone, F 230-231° [primétine F 230-231° (3)], $\lambda_{max} = 281$ et 368 m μ (éthanol).

Cette déshydrogénation de la dihydroxy-5.8 flavanone pourrait bien représenter le mode de formation de la primétine in vivo, si l'on tient compte de la remarquable différence de comportement présentée par les dérivés diméthylés de ces deux substances vis-à-vis de la déméthylation en milieu acide. Alors que la diméthoxy-5.8 flavanone (IV) conduit par traitement bromhydrique à la dihydroxy-5.8 flavanone (II), la déméthylation iodhydrique de la diméthoxy-5.8 flavone (IX) donne la dihydroxy-5.6 flavone (X) (4, 6, 7). Celle-ci représente donc la forme préférentielle du couple des flavones (IX)-(X) dans ces conditions, tandis que la dihydroxy-5.8 flavanone est la forme la plus stable (et la seule actuellement isolée) du couple des flavanones (II)-(V).

Cette stabilité du système dihydroxy-5.8 au stade flavanone pourrait rendre compte de l'existence de la flavone correspondante dans la nature. La dihydroxy-5.6 flavone (X) n'a été jusqu'à présent trouvée à l'état naturel que sous la forme de l'éther diméthylique (XII) (10), ce qui pourrait s'expliquer également par une transformation flavanone flavone, puisque l'hydroxy-5 méthoxy-6 flavanone (VI) est la forme la plus stable du couple (III)-(VI) et que, pour cette raison, la méthylation in vitro de la

dihydroxy-5.8 flavanone (II) conduit dans certains cas à la diméthoxy-5.6 flavanone (VII).

Un mémoire détaillé paraîtra au Bulletin de la Société Chimique de France.

- (1) J. Chopin et M. Chadenson, Comptes rendus, 244, 1957, p. 2727.
- (2) J. Sc. Industr. Res. (India), 18 B, 1959, p. 151.
- (3) Acta phytochim. Japon, 5, 1930, p. 1.
- (1) Nature, 143, 1939, p. 900; J. Chem. Soc., 1939, p. 956.
- (*) W. BAKER, N. C. BROWN et J. A. Scott, J. Chem. Soc., 1939, p. 1922.
- (5) Chem. Zbl. 1, 1940, p. 3790; J. pharm. Soc. Japan, 59, 1939, p. 209.
- (7) Chem. Zbl., 1, 1940, p. 3790; J. pharm. Soc. Japan, 59, 1939, p. 199.
- (*) Proc. Indian Acad. Sc., 25 A, 1947, p. 432.
- (9) Proc. Indian Acad. Sc., 32 A, 1950, p. 17.
- (10) J. Iriarte, F. A. Kincl, G. Rosenkranz et F. Sondheimer, J. Chem. Soc., 1956, p. 4170.

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon.)

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèse et halogénométhylation de l'oxyde de diméthoxy-3.4-phényle. Action des dérivés halogénométhylés sur les amines secondaires et les bases pyridiques. Note (*) de M^{me} Élisabeth Matarasso-Tchiroukhine, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'oxyde de diméthoxy-3.4-phényle conduit par action de l'éther chlorométhylique à l'oxyde de (chlorométhyl)-2-diméthoxy-4.5-phényle et, en présence d'acide iodhydrique, au dérivé di-(iodométhylé) correspondant. Des sels d'ammonium quaternaires sont obtenus par action de la pyridine et *i*-quinoléine sur les dérivés halogénés.

L'obtention aisée des sels de diammonium quaternaires dérivés du tétraméthoxy-3.4.3'.4'-biphényle (¹), susceptibles d'être doués de propriétés curarisantes, a incité à la préparation de composés analogues dérivés

de l'oxyde de diméthoxy-3.4-phényle I, éther-oxyde diarylé, plus proches par leur structure du tubo-curare.

L'oxyde de diméthoxy-3.4-phényle I a été obtenu par action du diméthoxy-3.4-phénate de potassium sur l'iodovératrole, en solution dans du N-N-diméthylformamide, en présence de poudre de cuivre. Le mode opératoire est le suivant : le diméthoxy-3.4-phénate de potassium fraîchement préparé (K, 5,1 g; diméthoxy-3.4-phénol, 21 g; solvant : éthanol anhydre) est dissous dans du N-N-diméthylformamide anhydre, fraîchement distillé, 150 ml; après avoir distillé environ 50 ml de solvant (élimination de toute trace d'alcool), de l'iodovératrole, 39 g, et quelques grammes de poudre de cuivre fraîchement réduit sont ajoutés au mélange réactionnel qui est porté ensuite au reflux pendant 18 h. Après refroidissement il est versé dans de l'eau; les solutions aqueuses acidulées par HCl, pour éviter la formation d'une émulsion très tenace en milieu basique, sont extraites à l'éther. Les solutions éthérées réunies, lavées successi-

vement à l'eau, avec une solution diluée de HNaSO₃, de Na₂CO₃ à 3 % et à l'eau, sont séchées sur Na₂SO₄. Après élimination de l'éther, distillation sous pression réduite du vératrole formé, de l'iodovératrole et du phénol n'ayant pas réagi, l'oxyde de diméthoxy-3.4-phényle I distille jaune pâle, É_{0,6} 195-196°, cristallisant au refroidissement; Rdt 30 %; aiguilles prismatiques incolores (méthanol).

			Analyses.							
				Calcu	lé %.	`		Trou	ıvé %.	
Composé obtenu (*).	Solvant.	F(°C).	С.	Н.	N.	Χ.	G.	Н.	N.	Х.
1	Méthanol	94,5-95	66,26	6,26	_	_	66,5	6,32	_	
11))	160-161	66,26	6,26		de-mil	66,3	6,61	-	***
Н и))	138-130	65,11	6,07	_		64,7	6,39	_	_
Ши	Cyclohexane	121-122	55,86	5,21	_	18,32	56,4	5,55		18,1
1116	$^{\circ}$ CCl $_{*}$	152	37,94	3,55		44,53	38,1	3,73		43,9
IV a	Méthanol	_	61,70	5,55	5,12	_	61.8	6,10	5,37	-
	+ Tétrahydrofuranne		,							
IV b	Méthanol	Se déc. et fond à 172-173	46,20	4,15	3,85	****	45,6	4,76	3,61	-
\ <i>u</i>	Méthanol + Tétrahydrofuranne	Se déc. et fond à 188-189	66,62	5,59	4,31	-	66,8	6,12	4,17	_
ν υ	Méthanol	Se déc. et fond à 203-205	50,88	4,74	3,30	-	50,9	4,63	3,43	
VI//	Éthanol	216-217	49,71	5,05	12,21	-	49,5	5,39	11,6	_
\16))	Finst 142-144			11,42	-	46,2	4,48	11,4	_
(*) I. C., H.	О — П. С Н О — П	a. C., H., O., — III	α. C. H	O. Cl.	_ m /	. C H O	T — IV	a. C	H.: O. N.	Cl —

Le diméthoxy-3.4-phénol utilisé a été préparé par diazotation de l'aminovératrole et décomposition du diazoïque formé par une solution aqueuse de CuSO_4 à ébullition, selon Wilson Baker (²). Au cours de cette réaction la formation de *l'hydroxy-2-tétraméthoxy-4.5.4'.5'-biphényle* II a été mise en évidence, ce produit secondaire étant isolé avec un rendement de 15 %; É₂₄ 265-289°, prismes incolores, rosissant à l'air (méthanol). La présence de la fonction phénol a été confirmée par : 1° le spectre infrarouge : bande d'absorption à 3 430 cm⁻⁴; 2° formation d'un dérivé acétylé II a, aiguilles prismatiques incolores. Le phénol est soluble très lentement dans une solution aqueuse de soude.

Dérivés halogénométhylés. — L'oxyde de (chlorométhyl)-2-diméthoxy-4.5-phényle III a s'obtient par action de l'éther chlorométhylique, 10 ml, sur le phénoxyde I, 5 g, en solution dans de l'acide acétique glacial, 50 ml. Le mélange réactionnel, abandonné au repos à température ambiante pendant 12 h, est repris par de l'éther. Le dérivé chlorométhylé précipite de la solution éthérée (lavée à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage, séchée sur Na₂SO₄) après la distillation de la majeure partie du solvant, au refroidissement. Rdt 28 %. Aiguilles prismatiques blanches. L'oxyde

d'(iodométhyl)-2-diméthoxy-4.5-phényle IIIb est obtenu en traitant à froid le phénoxyde I, I g, par de l'éther chlorométhylique, 2 ml, en présence d'acide iodhydrique, 2 ml, en solution dans de l'acide acétique anhydre, 25 ml. Le dérivé iodé précipite au fur et à mesure de sa formation sous forme de houppes d'aiguilles jaunes. Rdt 60 %.

Action sur les amines secondaires et les bases pyridiques. — Les dérivés halogénométhylés de l'oxyde de diméthoxy-3.4-phényle I réagissent avec les amines secondaires, morpholine, diéthylamine, pour donner, à l'inverse des dérivés du tétraméthoxy-3.4.3'.4'-biphényle (3), les amines tertiaires correspondantes, caractérisées par leurs picrates VI a et VI b.

Chauffés quelques minutes au bain-marie à ébullition avec un excès de base hétérocyclique, pyridine ou *i*-quinoléine, ils conduisent aux sels de diammonium quaternaires correspondants : l'iodure de bis-pyridinium IVb cristallise en aiguilles prismatiques jaune pâle par addition de méthanol anhydre au milieu réactionnel, Rdt 70 %; l'addition d'éther anhydre au milieu réactionnel permet d'isoler les autres sels sous forme de pâte visqueuse; celle-ci reprise par des solvants appropriés a permis d'obtenir les iodure et chlorure de bis i-quinoléinium, Vb et Va, prismes jaunes, Rdt 50 %, et le chlorure de bis-pyridinium IVa, aiguilles prismatiques légèrement jaunes, Rdt 30 %, extrêmement hygroscopiques. Les sels obtenus se décomposent tous avant de fondre et possèdent un point de fusion peu net.

Le tableau ci-joint rassemble les caractéristiques des composés obtenus.

- (*) Séance du 22 février 1960.
- (1) E. MATARASSO-TCHIROUKHINE et R. EUQLET, Bull. Soc. Chim., 1959, p. 630.
- (2) WILSON BAKER et C. Evans, J. Chem. Soc., 1938, p. 372.
- (3) E. Matarasso-Tchiroukhine et R. Quelet, Comptes rendus, 247, 1958, p. 1012.

(Laboratoire de Chimie organique II, Sorbonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — Modification de la réactivité des organomagnésiens. Orientation de leur action sur les α-aminonitriles vers la formation des α-aminocétones. Note (*) de M. ZOLTAN WELVART, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La transformation du bromure de phénylmagnésium en diphénylmagnésium (élimination de $MgBr_2$) permet d'orienter la réaction avec les α -aminonitriles vers l'addition α .

Les α -aminonitriles (I) réagissent avec les réactifs de Grignard de deux façons : par addition sur la fonction nitrile α et — beaucoup plus souvent — par une coupure de cette fonction b (4).

La prédominance de l'une ou de l'autre de ces deux réactions dépend de la structure des α-aminonitriles et de celle du radical R du réactif organomagnésien employé (²), (³).

Dans la présente Note, nous apportons des résultats qui montrent que l'action d'un organomagnésien sur les α -aminonitriles dépend, en outre, du caractère électrophile du réactif : présence ou absence de l'halogénure de magnésium.

L'étude de l'action de LiAlH, sur les α -aminonitriles (I) a montré que l'hydrogénolyse de ces composés — semblable en tous points à la réaction de coupure b — comporte le passage par un état de transition ressemblant

à un ion immonium N=C (4). Il est donc raisonnable de supposer que la coupure b passe également par un état de transition semblable et se trouve liée par conséquent au caractère électrophile du réactif de Grignard.

L'importance du caractère électrophile des réactifs de Grignard se manifeste également dans leur réaction avec les époxydes. Ces composés, sous l'action du réactif organomagnésien mixte, subissent souvent la même transposition que celle provoquée par les acides. Celle-ci peut être évitée en absence de l'halogénure de magnésium, car les dialcoylmagnésiens ouvrent les époxydes sans transposition comme le font les réactifs nucléophiles (5). Par conséquent, quelle que soit la véritable structure du réactif de Grignard on peut admettre avec certitude que son caractère électrophile est lié principalement à la présence dans le milieu réactionnel de l'halogénure de magnésium.

Dans le tableau ci-après nous avons rapporté nos résultats montrant

que l'absence de l'halogénure de magnésium ralentit considérablement la réaction de coupure b et favorise par conséquent l'addition a.

Dans cette étude nous avons choisi comme réactif le bromure de phénylmagnésium, car des résultats précédents avaient montré que ce réactif donne, dans la grande majorité des cas, la réaction de coupure (3).

	α-aminonitriles		enden	nent 9	0	Cons	stantes
		PhA	/lg Br	Ph ₂	Br	II	III
i		11	111	11			111
A:	(C ₂ H ₃) ₂ NCH ₂ CN	43	23	84	0ª	E3:115°(b)	
B:	N-CH(C ₃ H ₇)CN	0 c	74	16	26	E 1,4:1340(d)	E ₇ : 135°(e)
C:	$(C_2H_5)_2N$ -CH $(C_6H_5)CN$	0°	83	19	39	E ₂ :158-61°(7)	F:'60°(8)
D:	ON CN			0c	63		E _{1,5} : 132-70 ^(f)
E:	ON-C(CH ₃) ₂ CN	0°	57	0c	41		E ₁₉ : 138° ⁽⁹⁾

- (a) L'absence de diéthylbenzylamine est prouvée par l'examen des têtes de distillation quelques gouttes au total au moyen de la chromatographie gazeuse : il ne se forme aucun pic correspondant à la benzyldiéthylamine. (b) Litt.: E₃₀ 148-52° (b), Chlorhydrate : F 128°; teneur en Cl: 15,42 %, calculé pour C₁₂H₁₇NO, HCl: 15,57 %. (c) L'absence de bande d'absorption dans l'infrarouge, entre 5,9 et 6 μ caractérisant le groupement PhCO-, indique que le pourcentage de α-aminocétone est pratiquement nul. (d) Chlorhydrate: F 192°; teneur en Cl: 12,34 %, calculé pour C₁₆H₂₃NO, HCl: 12,58%.
 - (e) Chlorhydrate: F 236°, teneur en Cl: 13,63 %, calculé pour C₁₅H₂₃N, HCl: 13,97%.
 - (f) Chlorhydrate: F 243°; teneur en Cl: 12,68 %, calculé pour C₁₇H₂₅N, HCl: 12,67 %.
 - (g) Picrate, F 195°, Litt: 190-191° (9).

Le tableau met en évidence plusieurs faits :

1º Le diphénylmagnésium est beaucoup moins réactif que le bromure de phénylmagnésium. Dans des conditions semblables (température et durée de la réaction) une partie de l'α-aminonitrile ne réagit pas avec (C₆H₅)₂Mg, ce qui explique les rendements plus faibles.

2º Dans le cas où PhMgBr donne les deux réactions a et b, l'action de Ph₂Mg donne exclusivement l'addition a (composé A).

3º Lorsque PhMgBr donne exclusivement la coupure, Ph₂Mg donne une proportion notable de α-aminocétone (composés B et C) à moins que le C_{α} ne soit tertiaire. En effet, quand le carbone α de l'α-aminonitrile est tertiaire Ph₂Mg, tout comme PhMgBr, ne donne que la réaction de coupure. La difficulté d'orienter la réaction dans ce dernier cas n'est pas tout à fait inattendue. On conçoit que la présence d'un C_{α} tertiaire ralentisse l'attaque nucléophile du CN et accélère, par contre, la formation de l'ion immonium. Ainsi l'affaiblissement du pouvoir électrophile du réactif ne suffit pas à compenser le ralentissement de l'addition α .

Ces résultats laissent prévoir qu'en remplaçant l'halogénure de magnésium par un autre acide de Lewis ou en modifiant sa proportion par rapport au dialcoyl ou diarylmagnésium on pourra modifier la réactivité des organomagnésiens, ce qui permettra également d'orienter d'autres réactions.

Partie expérimentale. — La solution du diphénylmagnésium est préparée

par précipitation de MgBr₂ au moyen de dioxane anhydre (10). Dans la plupart des expériences MgBr₂ a été séparé par centrifugation. Cependant des expériences comparatives effectuées avec l'aminonitrile (C) montrent que la présence de MgBr₂ précipité ne modifie pas l'issue de la réaction. I mol d'aminonitrile est versée à — 50 dans 2 mol d'organomagnésien (PhMgBr ou Ph₂Mg). Le mélange est abandonné pendant 4 jours, car lors de l'emploi du Ph₂Mg un jour ne suffit pas et l'on retrouve une partie notable de l'aminonitrile inchangé.

- (*) Séance du 22 février 1960.
- (1) P. Bruylants, Bull. Soc. Chim. Belg., 33, 1924, p. 467 et 35, 1926, p. 139.
- (2) T. S. STEVENS, J. M. COWAN et J. MAC KINNON, J. Chem. Soc., 1931, p. 2568.
- (3) T. THOMSON et T. S. STEVENS, J. Chem. Soc., 1932, p. 2607.
- (4) G. LE NY et Z. WELVART, Comptes rendus, 245, 1957, p. 434.
- (5) N. G. GAYLORD et E. J. BECKER, Chem. Rev., 49, 1951, p. 413.
- (6) C. S. Marvel et V. Du Vignaud, J. Amer. Chem. Soc., 46, 1924, p. 2093.
- (7) L. H. Goodson et R. B. Moffet, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1949, p. 3219.
- (8) A. I. Titov, Zhur Obschei Khim., 18, 1948, p. 1312; Chem. Abstr., 43, 1949, p. 4217^d.
- (9) CH. Hung Chang, *Thèse*, Wayne State University, 1959 (Communication privée du Professeur Stevens).
 - (10) W. Schlenk et W. Schlenk, Ber. deutsch. Chem. Ges., 62, 1929, p. 920.

(Laboratoire du C. N. R. S., Faculté de Médecine, 25, boulevard Saint-Jacques, Paris, 14°).

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèses totales dans la série du (±)-podocarpatriène (¹). Note (*) de MM. Marcel Fétizon et Jacques Delobelle, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La publication récente (*) de la synthèse du (+)-méthoxy-7-podocarpatriène-5.7.14 (13) (Ia) à partir de l'acide podocarpique naturel nous incite à signaler des résultats similaires dans la série racémique.

Alors que le (\pm) -méthoxy-6-podocarpatriène (III) est obtenu sans difficulté par cyclisation de l'alcool (IV) (4), l'alcool (IIa) ne conduit pas, dans les mêmes conditions, à (Ia) (ou à son isomère 11 β) : on n'a pas pu jusqu'à présent isoler de produits purs de cette réaction.

$$I_{a} R = 0 Me$$

$$I_{b} R = H$$

$$I_{d} R = 0 Me$$

$$V_{d} R = N Me$$

$$V_{d} R$$

Par contre, la cyclisation de l'alcool (II b) donne normalement le mélange des deux podocarpatriènes isomères (11 α et 11 β) (I b). L'oxydation de ce mélange par CrO₃ dans l'acide acétique permet de séparer le produit de structure (11 α) (A/B trans, configuration naturelle des diterpènes) du produit (11 β). (I b) donne en effet la cétone (V b): É_{0.5} 145°. λ_m 253 m μ (3,82), 295 m μ (3,00). 2.4-dinitrophénylhydrazone F 212°, λ_m 388 m μ (4,45); alors que l'isomère 11 β de (I b) est presque complètement transformé en dicétone (VI) (5).

La structure (Vb) 112 de la monocétone obtenue, a été établie de deux manières :

a. (Vb) donne, par action du brome dans l'acide acétique, une bromo-

cétone (VII) qui perd facilement une molécule d'acide bromhydrique par chauffage avec du chlorure de lithium dans la diméthylformamide : on obtient la déhydrocétone (VIII), purifiée par chromatographie. C'est une huile : λ_m 251 m μ (4,02), 2.4-dinitrophénylhydrazone F 203-204°, λ_m 392 m μ (4,45). La réduction catalytique de cette cétone, contrôlée stériquement, fournit de nouveau (V b). La réduction catalytique de substances de structure similaire conduit toujours au dérivé 11 α (°).

b. La méthyl-1 tétralone-2, condensée avec la méthylvinylcétone (7) donne la cétone (IX) F 88°, λ_m 237 m (4,20). La méthylation de (IX) par le sulfate de méthyle en présence de tertiobutylate de potassium conduit à la (±)-podocarpatétraèneone-3 (X) F 168°, λ_m 260 m μ (1,78), 2.4-dinitrophénylhydrazone F 205°, λ_m 365 m μ (4,36). La réduction catalytique de (X) donne la cétone (XI) de la série 11 α purifiée par chromatographie : λ_m 249 m μ (3,21), 2.4-dinitrophénylhydrazone F 184-185°, λ_m 365 m μ (4,27). La réduction de (XI) par la méthode de Wolff-Kishner donne le (±)-podocarpatriène (Ib), λ_m 271 m μ (3,18) et 265 m μ (3,22) d'où, finalement, une cétone identique à (Vb) (spectre ultraviolet, infrarouge, point de fusion du mélange des 2.4-DNP).

La cétone (Vb) est nitrée en (\pm)-nitro-7 podocarpatrièneone-9 (Vc) F 149-150°, λ_m 238 m μ (4,30), 270 m μ (3,95). La réduction de (Vc) par l'acide chlorhydrique et l'étain ou catalytique, donne l'amino-7 podocarpatrièneone-9 (Vd), semicarbazone F 222°, benzamide F 174°, transformée avec un bon rendement en amino-7 podocarpatriène (Ic), F 52°, λ_m 238 m μ (3,98), 288 m μ (3,29), picrate F 235° (d.), benzamide F 178-179°. Finalement l'hydroxy-7 podocarpatriène (Id) F 160-162°, λ_m 280 m μ (3,18), benzoate F 109-1111°, est obtenu à partir de (Ic) par l'intermédiaire du sel de diazonium.

La cétone (XII) obtenue sous sa forme racémique par Barltrop (8) et sous sa forme optiquement active par Raphaël (3) est préparée directement à partir de l'amine (Ic).

(*) Séance du 22 février 1960.

(¹) La nomenclature employée est celle de Klyne (²). Les résultats analytiques, concordant à moins de 0,4 % près avec les prévisions théoriques, n'ont pas été reproduits.

(2) W. KLYNE, Experientia, 12, 1956, p. 119.

(3) R. Hodges et R. A. Raphaël, J. Chem. Soc., 1960, p. 50.

(4) M. Fétizon et J. Delobelle, Comptes rendus, 246, 1958, p. 2774.

(5) E. WENKERT et B. G. JACKSON, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1958, p. 217.

(6) P. Narasimha Rao et K. Raman, Tetrahedron, 1958, p. 294.

(7) E. WENKERT et T. E. STEVENS, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1956, p. 2318.

(8) J. A. BARLTROP et N. A. J. ROGERS, Chem. and Ind., 1957, p. 20.

(École Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris, 5e.)

GÉOLOGIE. — Évaluation du déplacement de la couverture post-triasique de l'arc de Nice (Alpes-Maritimes). Note (*) de M. Bernard Gèze, présentée par M. Paul Fallot.

Les chaînons subalpins de l'arc de Nice sont décollés sur leur « semelle » triasique. Le raccourcissement, évalué à 20 km, est explicable soit par un charriage actif de 10 km suivi d'un glissement par gravité de la couverture de l'Argentera-Mercantour, soit par l'addition de deux glissements presque équivalents, mais de sens opposé à partir de ce massif et de celui de la Tyrrhénide (prolongement oriental des Maures).

Les levés détaillés effectués pour les nouvelles feuilles au 50 000^e de Menton et Nice ont prouvé que les chaînons subalpins formant l'arc de Nice correspondent à des plis de couverture décollés de leur substratum.

La série plissée, qui comprend le Jurassique, le Crétacé et le Paléogène, a glissé en masse sur les cargneules, argiles bariolées et gypse du Trias moyen et supérieur. Il est d'ailleurs fort probable que ce Trias plastique se trouve lui-mème déplacé par rapport aux terrains antétriasiques et au Werfénien sous-jacent, comme on a pu le voir à la bordure du massif de l'Argentera-Mercantour (¹) et sur le dôme de Barrot (²). Strictement, ce Trias (Werfénien exclu) représenterait donc une nappe indépendante, ou une « semelle » partiellement étrangère à la fois à la série autochtone et à la série de couverture, bien qu'il occupe une place stratigraphiquement normale entre ces deux unités. Néanmoins, dans le domaine propre de l'arc de Nice, nous ne connaissons aucun affleurement du substratum profond et ne pouvons chiffrer la translation en nous référant à lui.

De plus, nous sommes certains que, par endroits tout au moins (régions de la moyenne Vésubie, de Breil et de Sospel) la couverture post-triasique a subi un rabotage basal intense qui provoque la mise en contact avec le Trias de n'importe quel niveau jurassique, crétacé ou paléogène (3). Enfin, un serrage quaternaire a provoqué quelques rejeux de failles, des extrusions et des décoiffements qui compliquent encore la structure apparente (4). Définir l'intensité du déplacement total des chaînons subalpins se heurte donc à quelques difficultés.

Nous avons cependant tenté cet essai d'abord par la méthode du « dépliage » de deux coupes convenablement choisies, ensuite par la comparaison des limites actuelles de certains faciès typiques, d'une part à l'intérieur de l'arc, d'autre part dans les zones relativement autochtones situées à l'extérieur de l'arc.

La première coupe, de direction Nord-Sud, passe par le lieu des chevauchements maximaux des écailles reconnues dans la moitié orientale de l'arc de Nice, entre la zone de Sospel et la Méditerranée. Au lieu des 22 km qui séparent la cime Linière du rocher de Monaco, le dépliage au niveau du Jurassique ou du Crétacé en donne environ 40, soit un raccourcissement apparent de l'ordre de 18 km.

La seconde coupe, de direction Nord-Nord-Est-Sud-Ouest, passe approximati-

vement par l'axe structural de l'arc et notamment par sa zone frontale d'écrasement maximal devant l'unité, présumée autochtone, du cap Ferrat. Entre ce cap et Notre-Dame de la Menour (limite nord de la feuille de Menton), il y a aujourd'hui 28 km. Le dépliage approximatif en donne 46, ce qui prouverait encore un raccourcissement de 18 km, la transformation des écailles assez lâches en plis-failles très serrés n'entrant donc pas

en ligne de compte.

L'un des niveaux-repères les plus frappants de la feuille de Menton est celui des grès verts albiens, qui se réduisent progressivement du Nord au Sud et n'existent pratiquement plus au-delà d'une ligne joignant à peu près Aspremont à Sainte-Agnès. A l'Est de l'arc, on les voit débuter au Cuore et se développer près de la frontière italienne, dans les gorges de la Bévera, soit avec un décalage de 7 à 10 km vers le Nord. A l'Ouest, on les retrouve, analogues, près de Gilette et le décalage semble du même ordre. Si l'on tient compte des replis de la série charriée, il faut envisager un déplacement relatif de 12 à 15 km pour celle-ci.

L'Oligocène des Alpes-Maritimes présente les faciès « grès d'Annot » dans le Sud et l'Ouest, « flysch » dans le Nord et l'Est. Dans les synclinaux de Saint-Antonin et de Menton, ce sont des graviers, sables et grès grossiers; les grès dominent encore dans les affleurements des Quatre-Cantons, du Sud-Ouest du Tournairet, du Sud-Ouest de Peira-Cava, de l'Ouest de Contes; le flysch se développe, au contraire, dans le Nord-Est du Tournairet, le Nord-Est de Peira-Cava, l'Est de Contes, les affleurements du Nord de Sospel et de Piène. Sans doute, cette limite de faciès est-elle assez oblique par rapport à bien des lignes tectoniques, mais il n'en demeure pas moins qu'à la traversée de l'arc de Nice elle marque un saillant de 10 à 15 km vers le Sud-Ouest, qui ne semble explicable que par l'entraînement des formations charriées dans cette direction.

D'autres exemples pourraient être cités, qui fourniraient des valeurs analogues. Les conclusions vraisemblables sont :

1º les repères stratigraphiques prouvent aussi bien que le dépliage purement géométrique, l'avancée vers le Sud-Sud-Ouest de la couverture post-triasique constituant l'arc de Nice;

2º cette avancée paraît plus faible dans l'évaluation faite sur les bases stratigraphiques que dans celle basée sur la géométrie (10 à 15 km au lieu de 18 km au minimum). Il est donc possible que l'autochtone présumé, servant de base de référence stratigraphique, soit un peu glissé lui-même (déplacement de 3 à 8 km?).

Quoi qu'il en soit, si nous prenons comme élément fixe la région du Cap Ferrat (revêtement probable du prolongement oriental du massif des Maures), il est nécessaire d'admettre que le lieu de sédimentation des terrains de couverture situés à la limite nord de la feuille de Menton (région de Peira-Cava par exemple) se trouvait à près de 20 km plus au Nord.

En dehors de petits replis et de quelques étirements, les formations post-triasiques qui s'étendent immédiatement au Nord de la région de notre étude ne paraissent pas receler de complications importantes. Leur limite devant le socle antétriasique du massif de l'Argentera-Mercantour (région de l'Aution) a donc dû se sédimenter plus au Nord, à une distance à peine supérieure à celle que nous venons de mesurer. Une vingtaine de kilomètres constituent un ordre de grandeur minimal vraisemblable.

Il est frappant, et sans doute significatif, de remarquer que, dans une région plus occidentale de la bordure de l'Argentera-Mercantour, devant l'arc de Castellane et non l'arc de Nice, P. Fallot et P. Bordet (1), (2) sont

arrivés à une évaluation rigoureusement semblable : « La série sédimentaire qui règne aujourd'hui dans les massifs dominant la Tinée a donc glissé, au moins de 20 km ».

L'hypothèse qui vient immédiatement à l'esprit pour expliquer la genèse de ce décollement généralisé est d'admettre le glissement par gravité de la couverture sédimentaire de l'Argentera-Mercantour, après soulèvement de ce massif, lors de la phase alpine du Pontien. Mais cette hypothèse s'avère tout à fait insuffisante puisque les transversales du massif au droit de l'Aution et de la Tinée ne dépassent guère 15 km, dont la moitié actuellement en contre-pente du côté italien. Si l'on admet que le déplacement s'est fait entièrement vers l'extérieur de l'arc alpin, il faut que les nappes des Alpes internes aient poussé devant elle les unités subalpines sur une bonne dizaine de kilomètres; seule, la fin du glissement reviendrait à la gravité.

Une autre hypothèse, moins orthodoxe, pourrait être éventuellement envisagée: bien que la phase ultime de déplacement corresponde certainement à un glissement vers l'extérieur des arcs, il n'est pas exclu que des décollements se soient produits antérieurement en sens inverse, avant le Pontien, lorsque le massif des Maures-Tyrrhénide présentait encore un relief notable. Le dépliage des festons compris entre l'Aution et le Cap Ferrat comme de ceux situés plus à l'Ouest, mettrait ainsi en évidence la somme des deux glissements contraires, dirigés également vers la zone déprimée entre les deux massifs.

- (*) Séance du 29 février 1960.
- (1) P. FALLOT et A. FAURE-MURET, Comptes rendus, 228, 1949, p. 616.
- (2) P. Bordet, Bull. Serv. Carte géol. Fr., 48, nº 228, 1950.
- (3) B. Gèze, Comptes rendus, 242, 1956, p. 2733.
- (4) B. Gèze, Comptes rendus, 249, 1959, p. 2585.

GÉOLOGIE. — Sédimentologie et flore des couches de Molteno au Basutoland (Afrique du Sud). Note (*) de M. Jean Fabre, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les sédiments lacustres et fluviatiles du Molteno renferment au Basutoland une flore apparentée à des flores d'Australie et du Trias d'Argentine.

Les couches de Molteno, terme inférieur de la série du Stormberg (Trias-Rhétien) affleurent largement sur la lisière occidentale du Basutoland. Il y a quelques années de grands Dinosaures y avaient été découverts par P. et F. Ellenberger. Une nouvelle mission du Centre National de la Recherche Scientifique, dirigée par F. Ellenberger à laquelle participait également L. Ginsburg, nous a permis de reprendre l'étude de ces formations sur une base plus large.

L'exploitation d'un horizon à plantes fossiles que m'avait signalé F. Ellenberger près de Morija, a livré un abondant matériel dont l'étude promet d'être fructueuse, mais longue. Dès maintenant on peut y indi-

quer la présence d'éléments nouveaux.

La série de Molteno est constituée par une alternance de grès blancs ou jaunâtres, et d'argilites vertes, lie de vin ou grises en bancs de quelques mètres à quelques décimètres d'épaisseur. Stockley (¹) y distinguait au Basutoland deux faciès : l'un septentrional, surtout gréseux, peu épais (30 à 50 m); l'autre méridional, varié et plus puissant (100 à 200 m environ). C'est de ce dernier qu'il sera question ici.

Pour Cooke (²) ces formations résultent de l'accumulation, dans des deltas et marais, en bordure d'une zone semi-désertique qui s'étendait au Nord (Natal, Transvaal, Rhodésie), des produits de destruction des chaînes

du Cap qui finissaient de se plisser au Sud.

Ces sédiments, qu'on pourrait comparer à une molasse, présentent bien les caractères de dépôts fluviatiles, mais formés de matériaux déjà longuement remaniés et triés, déposés sur un pays profondément pénéplané. Les passages latéraux à l'échelle du banc sont courants mais progressifs, comme l'ont montré les coupes stratigraphiques levées par F. Ellenberger. A l'échelle du lit les variations mineures, de granulométrie ou de composition, sont nombreuses et rapides, surtout dans les formations à débris végétaux. Les conglomérats sont rares, et dans la région que nous avons étudiée, peu épais, aux galets petits et bien calibrés : quartz blanc, gris ou rose et quartzite. Les autres éléments sont l'exception. Les grès typiques ont des grains bien calibrés et arrondis, et souvent une stratification entrecroisée de type hydrique. Ils peuvent contenir des débris charbonneux flottés. Ceux auxquels on pourrait attribuer une origine éolienne sont l'exception (Morija, à 160 m du sommet), contrairement à ce qui se

passe dans les « Cave sandstone » qui couronnent la série sédimentaire du Stormberg. C'est dans de tels grès blancs qu'on peut observer des bois silicifiés à structure conservée (Dadoxylon) : à Likhoele (découvert par P. Ellenberger) et à Morija (190 m du sommet). Les divers aspects des argilites, verdâtres, grises, lie de vin ou jaunes correspondent à des conditions de dépôts variés. Le faciès le plus commun, compact, ne contient pas de fossiles; le sommet du banc peut être noduleux et carbonaté. Il s'agit sans doute là d'un dépôt de lac ou de mare dans un paysage dénudé. Par contre, les niveaux d'argilite feuilletée noire ou verte ont livré de nombreux individus d'Estheria appartenant à deux espèces dont l'une peut, en première analyse, être rapportée à Cyzicus (Euestheria) draperi. Les plantes fossiles sont conservées dans un sédiment argilosableux finement micacé, gris. La roche, bien ou mal stratifiée, contient d'étroites lentilles de sable grossier jaune, feldspathique, plus hétérogène que les grès voisins. Les rameaux fertiles, les graines, sont fréquemment concentrés dans certains lits.

Je n'ai pu découvrir de couches de charbon présentant une certaine extension comme dans la province du Cap. Les lentilles rencontrées, de dimensions réduites (quelques centimètres d'épaisseur sur quelques mètres de long) proviennent d'une accumulation locale et temporaire de débris végétaux allochtones. Les sols de végétation sont rares dans la région étudiée. Ils sont peu épais, traversés de fines radicelles et évoquent des sols marécageux. Ce mode de dépôt suggère, à l'époque considérée, un pays plat, de sables et d'argiles qui se sédimentaient dans des mares temporaires, en général peu propres à la prolifération des Phyllopodes. Les restes des bosquets d'arbres qui y croissaient ont été rarement conservés, silicifiés dans les sables. Par places une végétation basse de Dicroïdium, de Fougères, de Baiera, se fixait dans les points humides marécageux, au voisinage des cours d'eau. Ceux-ci serpentaient dans cette plaine sans y creuser de lit profond, charriant des débris végétaux pour les accumuler ici ou là dans des bras morts.

Les plantes récoltées proviennent de trois gisements : celui de Morija, le plus riche, de Likhoele, et celui de Maphutseng, mieux connu par les centaines d'ossements de Dinosaures qu'il renferme. L'horizon exploité à Morija se trouve à une centaine de mètres sous les « Red beds » qui surmontent le Molteno, et à 100 ou 200 m de la base de celui-ci, fort épais dans le secteur. Il constitue le terme médian d'un cyclothème de 15 m d'épaisseur qui débute par des grès à stratification entrecroisée et se termine par des argilites noduleuses sans fossiles. Il a fourni les genres suivants : Thinnfeldia (Dicroïdium), Cladophlebis, Neocalamites, Tæniopteris (dont T. cf. nilsonioïdes et T. carruthersi), Stenopteris (plusieurs espèces dont S. elongata), Pachypteris (P. acuta), Sagenopteris, Sphenopteris (prob. S. alata), Sphenophyllum (cf. S. speciosum), Phyllotheca, Baiera, Coniopteris, Dictyophyllum, et, selon Ch. Greber, des fructifications mâles

et femelles du type Pteruchus et Pilophorosperma. Ajoutons aussi sous réserve de confirmation ultérieure : Callipteridium, Voltzia, Danæopsis, Lepidopteris, Eretmonia. La plupart des genres cités sont connus dans les gisements classiques du Molteno dont j'ai pu voir les échantillons au Cap et au laboratoire du Docteur E. P. Plumstead à l'Université du Witwatersrand. Mais certaines espèces paraissent nouvelles. Notons, par contre, l'absence de genres comme les Gingkoïtes dont les pollens ont cependant été trouvés dans les sédiments de Morija (3), ainsi que de Pseudoctenis, Pterophyllum, Elatocladus, Zamites que j'ai cherché en vain. Les Baiera sont ici peu fréquentes, tandis que les Stenopteris abondent. Je n'ai cependant pas observé S. densifolia représenté à Waterfall.

Quelques genres sont nouveaux pour l'Afrique. C'est le cas de Coniopteris delicatula Shirley et de Dictyophyllum (*). Les Diptéridacées sont bien représentées dans de nombreux gisements rhétiens du monde. La fougère de Morija présente des affinités avec D. rugosa et D. davidi tels qu'ils ont été figurés par Walkom au Queensland (*). Elle se distingue du premier par des lobes moins longs et moins aigus et la répartition des sores : ils ne sont pas, comme chez D. rugosa, disséminés sur le limbe mais accolés aux nervures principales et secondaires des segments. Selon Ch. Greber notre espèce est très proche de D. tenuifolium Stipanicic et Menendez des couches de Barreal (Keuper) d'Argentine, ce qui confirmerait l'âge triasique, longtemps discuté, des couches de Molteno au Basutoland.

(*) Séance du 29 février 1960.

(1) Report on the geology of Basutoland, Maseru, Basutoland, 1947.

(2) S. A. geog. J., 32, 1950, p. 12.

- (3) Par Ch. Greber et M. Grangeon sur des échantillons rapportés par F. Ellenberger en 1956.
- $\ensuremath{^{(i)}}$ Un débris qu'il avait été impossible de déterminer avait été rapporté en 1956 par F. Ellenberger.
 - (5) Bull. Queens. geol. Survey, nº 257, 1917.

(Centre de Recherche Sahariennes du C. N. R. S.)

OCÉANOGRAPHIE PHYSIQUE. — Au sujet de la teneur de l'eau en particules en suspension au voisinage immédiat du fond de la mer. Note (*) de M. Alexandre Ivanoff, présentée par M. Maurice Fontaine.

On a mesuré le coefficient de diffusion d'échantillons d'eau de mer prélevés à 16, 8, 4, 2, 1 et 0,5 m de distance du fond de la mer, dans la région de Monaco, par 50 à 600 m de fond. En moyenne, la teneur de l'eau en particules en suspension augmente assez rapidement à moins de 1 m de distance des sédiments.

Nous avons décrit dans une Note antérieure (¹) notre appareillage pour la mesure du coefficient de diffusion d'échantillons d'eau de mer. Il nous a semblé intéressant d'étudier en particulier ce qui se passe au voisinage immédiat du fond de la mer. Le système de prélèvement fut modifié à

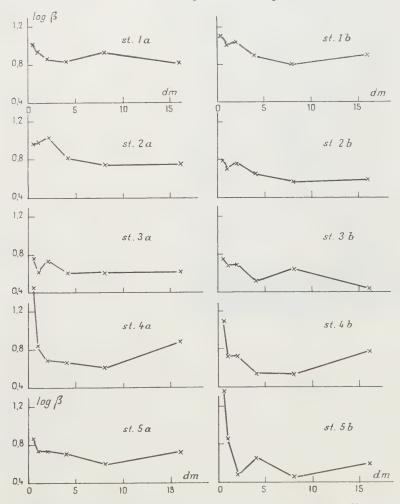
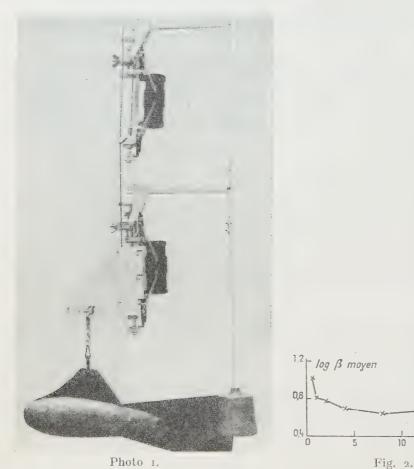


Fig. 1. — Résultats obtenus en novembre 1959 lors de 10 mesures (l'emplacement des diverses stations est indiqué dans le texte). En abscisse, la distance d au fond de la mer; en ordonnée, le logarithme décimal du coefficient de diffusion β à angle droit du faisceau incident (log $\beta=o$ correspond sensiblement à de l'eau optiquement pure, ne présentant que de la diffusion moléculaire).

cet effet de façon que les bouteilles, au lieu de se fermer les unes après les autres par le jeu de messagers, se ferment toutes simultanément par l'action de leviers à ressort libérés à l'instant où l'extrémité du câble touche le fond de la mer. La photographie n° 1 représente les deux bouteilles les plus proches de l'extrémité du câble, et par conséquent du « plombpoisson » servant à tendre celui-ci. On aperçoit à côté du plomb-poisson



Photographie 1. — Système de prélèvement d'échantillons d'eau au voisinage immédiat du fond de la mer. Voir les explications dans le texte. On n'aperçoit sur le cliché que les deux bouteilles les plus voisines de l'extrémité du câble, fournissant des échantillons prélevés à 0,5 et à 1 m de distance des sédiments. Le plomb-poisson est décalé de manière à équilibrer le couple produit par le poids de 10 kg, en sorte que les bouteilles restent verticales.

Fig. 2. — Moyenne des résultats de la figure 1. Entre 1 et 0,5 m de distance des sédiments le coefficient de diffusion β augmente en moyenne dans un rapport de l'ordre de 1,6.

un second poids en plomb, de 10 kg, maintenant à l'horizontale le levier qui le supporte, ainsi que les leviers analogues dont sont munis les supports de bouteilles disposés plus haut sur le câble; tous ces leviers sont reliés les uns aux autres par des cordelettes de longueur voulue. A l'instant où

le poids de 10 kg touche le fond, chaque levier bascule sous l'effet d'un ressort jusque là comprimé, et appuie à la manière d'un messager sur la tige dont le mouvement entraîne la fermeture de la bouteille. Dans les expériences que nous allons décrire nous avons utilisé six bouteilles, disposées par rapport au plomb-poisson et au poids de 10 kg en sorte que les échantillons soient prélevés à 0,5, 1, 2, 4, 8 et 16 m du fond. Il importe que le déroulement du câble soit stoppé à l'instant précis où les poids touchent les sédiments, car dans le cas contraire tout vient s'enchevêtrer sur le fond. Par mer très calme, il nous a été possible de réussir l'opération par des fonds allant jusqu'à 610 m.

La figure 1 traduit les résultats obtenus en novembre 1959 lors de 10 mesures effectuées aux endroits suivants :

stations 1a et 1b: à la sortie du port de Monaco, respectivement par 6o et 54 m de fond;

stations 2 a et 2 b : au large du port de Monaco, respectivement par 105 et 156 m de fond;

stations 3 a et 3 b: au large de Monaco, respectivement par 312 et 486 m de fond;

stations 4 a et 4 b : dans la baie de Beaulieu, respectivement par 220 et 610 m de fond;

stations 5 a et 5 b : à l'entrée de la baie de Villefranche, respectivement par 310 et 360 m de fond.

On voit que dans l'ensemble la teneur de l'eau en particules en suspension varie peu à plus de 4 m de distance du fond, mais par contre augmente aux distances plus faibles, selon une loi très variable suivant le cas. On n'observe aucune influence systématique de la profondeur, du moins aux profondeurs considérées, supérieures à 50 m. La figure 2 traduit les résultats moyens. C'est surtout aux distances inférieures à 1 m que la teneur de l'eau en particules en suspension augmente, vraisemblablement par suite des sédiments soulevés par les mouvements de l'eau. Cette augmentation de la teneur de l'eau en particules en suspension est à rapprocher de la brutale diminution de la teneur de l'eau en oxygène au voisinage immédiat des sédiments (²), attribuée d'une part au très grand pouvoir réducteur du fond, et d'autre part à celui des particules en suspension.

^(*) Séance du 29 février 1960.

⁽¹⁾ A. Ivanoff, Comptes rendus, 250, 1960, p. 736.

⁽²⁾ J. Brouardel et J. Vernet, Bull. de l'Institut Océanogr. de Monaco, nº 1111, 20 janvier 1958.

PALÉONTOLOGIE. — Le pliement de l'aile métathoracique des Blattes et son évolution. Note (*) de M. Daniel Laurentiaux, présentée par M. Pierre Pruvost.

La simplification du post-cubitus, veine longtemps méconnue, domine l'évolution nervuraire de l'aile métathoracique des Blattaires. Les conclusions exposées infirment les théories, jusqu'ici admises, qui opposaient les Blattes paléozoïques aux actuelles par une localisation différente du pli vanno-rémigial de l'aile postérieure.

Dans une interprétation devenue classique, P. Pruvost (4) et, à sa suite, R. J. Tillyard (2) ont opposé les Blattes paléozoïques aux actuelles par les modalités du pliement alaire métathoracique :

1. L'aile postérieure des Blattaires primaires ne présente toujours qu'un seul pli (sillon plical vanno-rémigial) (Pp). Au repos, le vannus se rabat d'une seule pièce sous le rémigium. Il n'y a jamais de plis vannaux secon-

daires, ni de pli rémigial transverse appendiculaire.

Toutes les données paléontologiques confirment l'existence, chez les Blattes paléozoïques, de cet unique mode de pliement alaire métathoracique, incontestablement primitif par son manque de spécialisation et son antériorité stratigraphique. Il ne faudrait pas toutefois opposer systématiquement, en se basant sur ce critère, les Blattaires anciens aux modernes, les actuels *Polyphagidæ*, archaïques sous bien des rapports, conservant un vannus plan lorsque replié sous le rémigium.

2. Les Blattes paléozoïques diffèrent des formes vivantes par la localisation du sillon plical vanno-rémigial, ce pli se situant en avant de An 1 (³) chez celles-ci, en arrière (entre An 1 et An 2) (³) chez celles-là. Ces conclusions définissent donc deux types de pliement alaire métathoracique phyléti-

quement indépendants et sans transition.

En s'appuyant notamment sur l'ontogénie, J. Smart (4) a donné de la nervation métathoracique des Blattides actuels une nouvelle interprétation, rejoignant — terminologie mise à part — celles de W. T. H. Forbes (5) et de W. J. Rehn (6). Elle met clairement en évidence l'individualité d'un post-cubitus (Pcu) (= seconde plicale-2 Pl-de Forbes) situé en avant du sillon plical vanno-rémigial, avec lequel il a souvent été confondu, et en arrière du cubitus postérieur (Cu P) (= première plicale-1 Pl-de Forbes). La veine la plus antérieure du vannus court parallèlement au sillon : cette première vannale (IV) (troisième plicale-3 Pl-de Forbes) doit être distinguée du complexe nervuraire suivant (An 1 in Pruvost ou IA in Tillyard pro parte) comme le démontre parfaitement le développement ontogénique (7).

Chez les ailes postérieures des Blattes modernes, le groupe Cu P-Pcu-IV définit un champ plical étroit. Le cubitus postérieur est toujours une veine très pauvre, admettant au plus quelques branches distales courtes

(Polyphaga, Homæogamia), dans le cas général, elle est simple et plus ou moins indistincte chez les adultes; elle est bien caractérisée au stade alaire nymphal (7). Il en est de même du post-cubitus souvent incomplet par suite de la disparition de sa portion marginale, mais son origine et son indépendance sont clairement explicitées dans les préparations d'ailes embryonnaires (7). Les Polyphagidæ font encore exception en offrant une courte bifidie distale du post-cubitus métathoracique. La première vannale IV est toujours une veine non divisée.

L'examen des ailes postérieures des Blattides primaires et notamment de celles à vannus conservé, révèle une structure constante et un même plan nervuraire fondamental que celui reconnu chez les Blattes actuelles : le pli vanno-rémigial se localise également entre Pcu et IV, mais différence essentielle avec les types modernes, le post-cubitus est richement ramifié, ce qui entraîne une aire plicale très ample. IV est déjà une veine simple et le cubitus postérieur (Cu P) ne comporte, au plus, qu'une brève bifidie terminale. Quelques rares Blattaires vivants ont gardé le souvenir très atténué de cette ramification ancienne du post-cubitus métathoracique (Polyphaga). L'évolution post-cubitale dans l'aile postérieure des Blattes s'est donc faite dans le sens d'une simplification et a dominé l'évolution nervuraire globale de l'organe. Cette richesse paléozoïque du post-cubitus et son orientation évolutive semblent peu en accord avec une nature secondaire que certains auteurs reconnaissent à cette veine.

Il n'y a donc plus lieu d'admettre, en vertu de ce qui précède, la discontinuité structurale et phylétique entre types anciens et modernes des Blattides qu'entraînaient les conclusions de P. Pruvost (¹) et de R. J. Tillyard (²) et une supposée localisation différente du pli vannorémigial métathoracique. Ces conclusions résultaient d'une erreur d'homologie, le post-cubitus (Pcu) étant assimilé à An 1 (Pruvost) ou 1 A (Tillyard), c'est-à-dire au premier groupe vannal, 1 V et 2 V de notre nomenclature, dans l'interprétation des ailes postérieures des Blattes primaires, distingué de ce complexe nervuraire ou confondu avec le sillon, dans la lecture des formes actuelles.

Les plis secondaires du vannus apparaissent comme une conséquence mécanique de la simplification post-cubitale. En effet, le rôle du rémigium, lors du repos, est de protéger le lobe vannal replié. Chez les Blattides du Paléozoïque, le développement de la surface rémigiale est comparativement plus grand que celui du vannus, et grâce à cette ampleur relative et à la richesse de l'aire post-cubitale, le lobe vannal replié plan était entièrement caché par le rémigium. La réduction post-cubitale a, en général, entraîné celle de la surface rémigiale, la richesse vannale demeurant assez constante : dans la plupart des cas et sans un plissotement du vannus, celui-ci déborderait du côté costal de l'aile. Les Polyphagidæ, exception dans la faune existant de nos jours, n'ont pu conserver un repli vannal plan que par le maintien d'une relative ampleur rémigiale, résultante du

développement secondaire de l'aire cubitale (cubitus antérieur) et compensant la réduction normale du groupe post-cubital. Ce grand développement du champ cubital doit avoir son origine dans une disjonction d'un système médian riche. La structure du cubitus antérieur apparent des tegmens de Polyphaga, avec ses ramifications naissant de la face externe d'une veine-mère, montre distinctement la nature et le caractère secondaire de cette richesse cubitale (*). Dans toutes les ailes postérieures des Blattes carbonifères, les ramifications du post-cubitus se jettent sur la marge alaire. Au contraire, premier stade d'une simplification de l'aire, elles tendent à aboutir, en totalité ou en partie, sur le sillon plical dans les ailes métathoraciques de divers genres permiens (*).

- (*) Séance du 29 février 1960.
- (1) P. Pruvost, Faune continentale du terrain houiller du Nord de la France, Mém. Carte géol. France, 1919, p. 130-135, pl. A, fig. 27.
 - (2) R. J. TILLYARD, Amer. J. Sc., 34, 1937, p. 169 et 249.
 - (3) Dans la notation de P. Pruvost, loc. cit., 1919.
 - (*) J. Smart, Proc. Zool. Soc. London, 121, III, 0000, p. 501.
 - (*) W. T. M. Forbes, Trav. 5° Congr. Int. Entom., II, 1932, p. 277.
 - (6) J. W. H. Rehn, Mém. Amer. Entom. Soc. Ac. Nat. Sc., 14, 1951.
 - (7) J. SMART, loc. cit., 1951, pl. I, fig. 2 et 4; pl. II, fig. 2 et 4.
 - (8) J. W. H. REHN, loc. cit., 1951, pl. I, fig. 14.
 - (9) R. J. TILLYARD, loc. cit., 1937, p. 197, fig. 16; p. 255, fig. 21.

(Laboratoire de Géologie de la Sorbonne, Paris.)

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — Clactonien et Tayacien dans la région méditerranéenne française. Note (*) de M. Henry de Lumley, présentée par M. Jean Piveteau.

Trois civilisations différentes dans le grand groupe Clactonien-Tayacien semblent pouvoir être individualisées en Provence et dans le Bas-Languedoc.

Poursuivant nos recherches sur le Paléolithique ancien et moyen de la région méditerranéenne française, nous avons été amené à distinguer trois types d'industries différentes dans le groupe Clactonien-Tayacien : le Clactonien s.s., le Tayacien s.s (ou Proto-Quina) et le type de Curson.

- 1. Le Clactonien. Quatre gisements doivent être rattachés à ce groupe. La station de Sainte-Anne-d'Evenos, près de Toulon dans le Var, la station de Frenillot à l'Est de Montpellier et les deux stations de Grand-Muscat (route de Corneilhan) et des Poudérouses (Montariol), commune de Lieuran-lès-Béziers, dans l'Hérault. Cette industrie est caractérisée par une grande abondance des coches et des denticulés, un pourcentage relativement élevé de coches clactoniennes simples ou multiples et de becs obtenus par deux coches clactoniennes adjacentes. Les pointes de Tayac sont rares sinon absentes. Les racloirs, en général de mauvaise facture, sont très peu nombreux. Signalons la présence de grattoirs souvent carénés, de troncatures sur éclat et de quelques burins. Les bifaces semblent toujours absents; les chopping-tools, à larges enlèvements, sont beaucoup plus nombreux que les choppers. L'industrie est, la plupart du temps, taillée sur éclats de fortune; le débitage levallois est cependant connu mais très peu employé.
- M. E. Bonifay et nous-même avons pu, à Sainte-Anne-d'Evenos, dater cette industrie d'un stade relativement récent du Riss. M. L. Méroc a bien voulu nous signaler qu'il en connaissait plusieurs gisements dans les Petites-Pyrénées; F. Bordes l'a rencontrée dans les niveaux rissiens du Pech-de-l'Azé-Nord (Pech II b); M^{11e} G. Henri-Martin dans ceux du Riss-Würm à Fontéchevade (Charente). Cette industrie serait dans la lignée de celle signalée, dans le gisement éponyme de Clacton, par H. Breuil, puis par Hazzledine Warren. Rappelons que le Clactonien de Clacton (probablement contemporain de l'Acheuléen I-II de Breuil) semble anté-Rissien.
- 2. Le Tayacien. Cette industrie est très bien représentée en Provence, à la Baume-Bonne (Quinson, Basses-Alpes) où elle perdure pendant les trois stades rissiens. Elle est caractérisée par une relative abondance de coches, de denticulés, et de coches clactoniennes simples ou adjacentes; les pointes de Tayac sont nombreuses. Racloirs et pointes moustériennes, souvent de très bonne facture, ont un pourcentage assez élevé; la retouche

écailleuse scalariforme est très souvent employée. Signalons des racloirs surélevés simples ou doubles dont dérivent dès la fin du Riss II les premières limaces. Les grattoirs sont abondants; les burins et la technique de débitage levallois apparaissent au Riss II. Les bifaces, généralement lancéolés, ont un faible pourcentage et annoncent le Micoquien. Les choppers sont beaucoup plus nombreux que les chopping-tools.

De ce Tayacien s.s. semblent dériver, dès le Riss-Würm, le Micoquien et le Charentien de type Quina. Dans la grotte d'Aldène (vallée de la Cesse, commune de Cesseras, Hérault), à l'industrie tayacienne s'ajoute le biface micoquien typique. Un Charentien de type Quina, mais archaïque, rappelant ses origines tayaciennes, existe à la Baume-Bonne dans les niveaux

du Würm I et à Saint-Loup (commune de Cabasse, Var).

Ce Tayacien ou Proto-Quina en tout point semblable à celui du gisement éponyme de la Micoque serait plus particulièrement abondant en Europe centrale et orientale. Citons Kiik-koba en Crimée; Sedlec, près de Pragues, en Tchécoslovaquie; la station d'Horky sur la rivière Jizera en Bohème; datant du Riss. Les industries Proto-Quina d'Ehringsdorf et de Taubach, Allemagne orientale, datant du Riss-Würm.

3. Le type de Curson. — La grotte de l'Observatoire (Principauté de Monaco) et la station de Curson (vallée de Veaunes, affluent de la basse Isère, Drôme) ont fourni une industrie où domine les grands éclats peu retouchés, extraits de gros galets de calcaire gris, possédant un large plan de frappe formant un angle très obtus avec le plan d'éclatement. Plusieurs auteurs ont rapproché ces industries de celle de Clacton dont elles se distinguent cependant par divers caractères. A l'Observatoire, et peut-être à Curson, elle semble associée à des bifaces. F. Bourdier aurait tendance à rapporter l'industrie de Curson, soit au Riss final (terrasse du Séminaire), soit au Mindel (terrasse de Saint-Lattier-Chatillon-Saint-Jean). Nous isolons ce troisième groupe d'industrie sous le terme de « type de Curson ».

En résumé, dans la région méditerranéenne française, trois civilisations différentes peuvent être distinguées dans le groupe Clactonien-Tayacien. Le Clactonien s.s., seulement connu jusqu'à présent en Europe occidentale et qui semble disparaître à la fin du Riss-Würm. Le Tayacien s.s qui, d'origine orientale, perdure pendant tout le Riss en Europe pour donner au Riss-Würm le Micoquien et le Charentien de type Quina. Enfin le type de Curson encore mal connu.

^(*) Séance du 29 février 1960.

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — La structure du Paléolithique supérieur dans la région du Rhône moyen. Note (*) de M. Jean Combier, présentée par M. Jean Piveteau.

Fermement établie par H. Breuil, il y a un demi-siècle, la stratigraphie du Paléolithique supérieur n'a pas cessé depuis d'être perfectionnée dans le Sud-Ouest de la France. A l'opposé, on ne disposait pas encore, pour le Sud-Est, d'un cadre de base synthétisant provisoirement les faits connus. Objet de nos recherches depuis dix ans, la moyenne vallée du Rhône et celle de l'Ardèche y apparaissent comme une région très favorable; la découverte et l'analyse, tant géologique qu'archéologique, de gisements à stratigraphie étendue et de civilisations nouvelles nous ont peu à peu conduit à la conception schématisée dans le tableau ci-joint.

Tableau des corrélations stratigraphiques du Paléolithique supérieur dans les régions du Sud-Est et du Sud-Ouest de la France.

CHR	ONOLOGIE	STRATIGRAPHIE DU PALEOLITHIQUE	SUPERIEUR
C ¹⁴	Séquence climatique	ARDECHE ET MOYENNE VALLEE DU RHÔNE (1959)	PERIGORD a régions voisines
10 000	WÜRM RECENT 3	MAGDALENIEN A HARPONS OULLINS, C	VI ² VI ¹ V MAGDALENIEN
15000	interstade W.R. 2-3	INDUSTRIE DE FACIES MEDIT. OU "RHODANIEN SUPERIEUR" OULLINS F 5. SOLUTR MOY, ET SUP de façiès local OULLINS E ^{1.3}	SOLUTREEN Moyen & Sup.
20 000	WÜRM RECENT 2	F	SOLUTREEN Inférieur AURIGNACIEN FINAL PROTOMAGDALENIEN Final PERIGORDIEN Supér.
25 000	interstade W.R.1-2	INDUSTRIE INDÉTERMINÉE OULLINS, Q	AURIGNACIEN RECENT
	WÜRM RECENT1	MOUSTERIEN TARDIF à outils de type 34. paléolithique supérieur FIGUIER, 2. NERON, e.f. QULLINS F ¹ . MARAS — 89.	AURIGNACIEN
30 000	GRAND INTERSTADE (GÖTTWEIG) du W. RECENT- W. ANCIEN	MOUSTERIEN Final laminaire soyons-neron, G-H1. MARAS, 7.	AURIGNACIEN PERIGORDIEN Infér MOUSTERIEN Final

D'une façon générale, nous avons observé au sommet des remplissages moustériens, les traces souvent bien conservées d'un important interstade tempéré-humide. Celui-ci se présente sous la forme d'un sol argileux, épais en moyenne de 0,60 m, à rares éléments calcaires fortement arrondis et corrodés en surface, parfois même plus ou moins décomposés. C'est le cas dans la grotte de Néron (Soyons), dans celle du Figuier et dans l'abri

du Maras (Saint-Martin-d'Ardèche). Dans ce dernier gisement, ce sol nous a donné en 1958 un outillage moustérien laminaire, d'aspect très évolué. Les cailloutis cryoclastiques superposés contiennent trois niveaux principaux d'une industrie originale qui associe à de nombreux outils moustériens des pièces de type paléolithique supérieur très caractérisé : grattoirs arrondis et sur bout de lame, burins variés et évolués, perçoirs fins, couteaux à dos finement abattu sur lame, de type non périgordien. Ainsi que dans le Szélétien d'Europe centrale, la technique levalloisienne persiste, appliquée au débitage de multiples lames, lamelles et éclats laminaires. Dans la vaste Baume d'Oullins (La Bastide-de-Virac) une industrie très comparable de lames levalloisiennes et de petits grattoirs a été recueillie dans un petit foyer, également superposé à une couche interstadiaire, à la base de la séquence du Paléolithique supérieur. Ces outillages nous paraissent avoir des affinités avec certains Moustériens de petite taille de la province méditerranéenne, tel celui de la couche G de Romanelli, dont la position stratigraphique est très voisine (1). A Néron, ainsi que nous l'avions noté en 1951 (2) au Figuier aussi, l'outillage en grande partie inédit des niveaux postérieurs à l'interstade, bien qu'en majorité de tradition moustérienne, comporte un ensemble de type aurignacien très accusé. Malgré certains outils communs telles les « pointes de Soyons », connues aussi dans le niveau supérieur du Maras, mais point dans le Moustérien véritable sous-jacent, il faudrait donc distinguer dans ce Moustérien très tardif, deux faciès approximativement contemporains.

Il nous paraît donc certain aujourd'hui que dans la région méridionale du bassin du Rhône, le Moustérien, en évoluant parallèlement au Paléolithique supérieur, ou en contact indirect avec lui, s'est prolongé bien au-delà du grand interstade würmien, dit de Göttweig, pendant notre « Würm récent 1 », probablement même jusqu'au second interstade (Paudorf) où apparaît ici le premier Paléolithique supérieur proprement dit, actuellement connu. L'absence dans cette région du Périgordien et de l'Aurignacien inférieurs, maintes fois constatée, serait donc normale. Nos recherches en cours, dans trois gisements moustériens des hautes vallées de la Loire et de l'Allier, sembleraient indiquer qu'il a pu en être de même dans d'autres régions de l'Est de la France. En Bourgogne méridionale toutefois, le Moustérien se termine bien au cours de l'interstade de Göttweig, où il est immédiatement relayé, comme en Périgord, par le Périgordien de type Châtelperron.

Alors qu'un véritable Solutréen à feuilles de laurier est connu en Languedoc, à Bize (Hérault) et sous une forme plus fruste à la Salpêtrière (Gard) (³), le Protosolutréen de l'Ardèche n'évolue pratiquement pas. Dans son niveau supérieur, quelques rares et grandes pointes à cran sont toujours associées aux pointes à face plane. Dans le niveau inférieur du Protosolutréen, probablement plus ancien que le Solutréen inférieur du

Sud-Ouest, figurent de très rares outils d'un type périgordien manifeste, grandes pointes de la Gravette, pointe de la Font-Robert.

Cet ensemble solutréen est encadré stratigraphiquement par plusieurs strates et foyers d'une industrie de faciès méditerranéen à fines et nombreuses lamelles à dos, grattoirs courts ou arrondis, triangles, microburins, burins sur troncature retouchée. Cette industrie, lorsque nous la découvrîmes en 1954 était nouvelle (¹) et non assimilable aux autres paléolithiques à microburins connus, tel le Romanellien. Les affinités de ces outillages nous conduisent à les attribuer à un tronc commun, le « Rhodanien » que de nouvelles recherches permettront de classifier exactement comme ce fut le cas naguère pour le Périgordien. A l'image du Protomagdalénien et du Magdalénien du Périgord séparés par le Solutréen inférieur, on pourrait imaginer que le Protosolutréen, là où il s'est installé, a interrompu le développement de ce groupe culturel dont l'extension, dans les régions méridionales, paraît avoir été remarquable.

Avec l'aggravation climatique du « Würm récent 3 », les derniers représentants de ces industries microlithiques ont fait place en Ardèche, comme de l'autre côté du Rhône, aux Magdaléniens évolués à industrie lithique et osseuse (harpons) et même, art pariétal (Le Colombier, Ebbou) parfaitement classiques. Ils s'y sont maintenus après l'éloignement des Rennes et leur niveau le plus récent est en contact direct avec les foyers aziliens.

^(*) Séance du 29 février 1960.

⁽¹⁾ G. A. Blanc, Archivio per l'Antropologia et la Etnologia, 58, 1928-1930, pl. II.

⁽²⁾ M. VEYRIER, E. BEAUX et J. COMBIER, Bull. Soc. préhist. franç., 1951, p. 78.

⁽¹⁾ M. ESCALON DE FONTON, L'Anthropologie, 61, 1957, p. 207-215.

⁽¹⁾ Elle a été retrouvée en 1956 par M. Escalon de Fonton, à la Salpêtrière, dans une position stratigraphique identique à celle de notre;« Rhodanien supérieur ».

PÉDOLOGIE. — Étude chromatographique de plusieurs types d'humus. Note de M. Fernand Jacquin, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans nos précédents travaux (¹), (²), nous avons étudié par les méthodes de chromatographie sur papier, la matière organique provenant de sols et d'horizons de différente nature. Nos recherches avaient porté sur des extraits acides et sur des hydrolysats des sols eux-mêmes; des variations importantes concernant le degré de polymérisation des molécules avaient été constatées entre les extraits des horizons A₀ et B d'un podzol.

Dans la présente Communication nous nous proposons d'exposer le résultat de l'étude chromatographique d'acides humiques eux-mêmes extraits des mêmes horizons et des mêmes sols et purifiés par précipitations successives.

Préparation des extraits humiques. — Les échantillons proviennent des sols caractéristiques suivants :

- horizons A₀ et B₁ d'un podzol, pH 3,5;
- horizon A₁ d'un mull forestier, pH 5,4;
- horizon A₁ d'une rendzine forestière, pH 7,5.

Après extraction par une solution de NaOH N/10, les acides humiques sont précipités par l'acide chlorhydrique (rapport acide pur/extrait sodique 1/10). Les précipitations et solubilisations sont répétées dix fois, ce procédé permettant d'éliminer par une légère hydrolyse une partie des substances faiblement liées aux acides humiques. En effet, on ne retrouve à l'analyse chromatographique, après hydrolyse à chaud et avec un acide plus concentré, que des traces de sucres; ceci semble prouver qu'il ne subsiste pas ou très peu d'hemicelluloses dans les noyaux d'acides humiques. La onzième dilution sodique est soumise à une dialyse; ensuite, on détermine le poids sec d'acides humiques contenus dans un certain volume de solution afin de travailler sur des quantités comparables.

L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique 5N se poursuit pendant 12 h à la température de 105° et en tubes scellés.

Après concentration et purification, les extraits permettent une étude chromatographique. Pour ce travail, on utilise en grande partie les méthodes préconisées par Lederer (3) et Bloch (4).

- 1. Acides aminés. L'étude des acides aminés contenus dans les extraits humiques a donné lieu ces dernières années à de nombreux travaux, notamment ceux de Coulson et coll. (5). Les chromatogrammes obtenus à l'aide de quatre acides humiques étudiés ne présentent que de très faibles variations qualitatives et probablement quantitatives des acides aminés révélés par une solution de ninhydrine.
- 2. Composés phénoliques. Après hydrolyse, il subsiste une fraction importante non hydrolysable. Cette partie d'après Simonart et Mayaudon (6) est constituée dans sa majeure partie d'acides et d'aldéhydes phénoliques composant la lignine.

Or, dans les hydrosats, nous retrouvons plusieurs composés phénoliques. De plus, ces différents composés présentent une analogie frappante pour les quatre échantillons, sauf une légère différence pour les corps de très faible R_f , donc fortement polymérisés.

En ce qui concerne les composés phénoliques à fort R_f (ce qui implique un faible nombre de groupements OH), l'un d'entre eux, présent dans les quatre échantillons, a pu être déterminé en utilisant les méthodes de caractérisation de Reio (7) et Ribereau-Gayon (8) : il s'agit de l'acide 3-métoxy 4-hydroxybenzoïque (acide vanillique).

Dans une récente Communication avec F. Mangenot (°), les modes d'humification des déchets ligneux ont été discutés, ils semblent, en effet, contribuer pour une large part à la formation d'acides humiques.

Or, un des corps obtenus par dégradation chimique de la lignine est précisément l'acide vanillique. D'autre part, Henderson (10) constate que sous l'influence des champignons lignivores la lignine se fragmente en monomères aromatiques : l'acide vanillique est l'un d'eux.

Conclusion. — Ceci montre le rôle essentiel joué par la lignine dans la formation des noyaux d'acides humiques, quels que soient leur origine et les types de sols où ils ont pris naissance. Nos recherches montrent, dans tous les cas, une grande analogie de leurs constituants chimiques : acides aminés et composés phénoliques. Mais si la composition des substances humiques paraît identique, la nature des processus biochimiques qui président à leur formation semble varier en fonction du milieu.

- (1) F. JACQUIN, Comptes rendus, 248, 1959, p. 3019.
- (2) Ph. Duchaufour et F. Jacquin, C. R. Acad. Agric. Fr., 45, 1959, p. 516-519.
- (3) E. LEDERER, Chromatographie, I, 1959, Masson et Cie, Paris.
- (4) J. R. Block, E. L. Durrum et Zweig, Manuel of paper chromatography, 1958, Academic. Press Inc., New-York.
- (5) C. R. Coulson, R. I. Davies et E. J. A. Khan, J. Sc. Food Agric., 10, 1959, p. 209-217.
 - (6) J. MAYAUDON et P. SIMONART, Commun. Symposium Scoil. Mycol., Liverpool, 1958.
 - (7) L. Reio, Journal of Chromatography, 1, 1958, p. 338-373.
 - (8) P. RIBEREAU-GAYON, Rev. Gén. Botan., 70, 1959, p. 531-635.
 - (9) F. JACQUIN et F. MANGENOT, Plant and Soil 11, 1959, p. 377-391.
 - (10) M. E. F. HENDERSON et V. C. FARMER, 16, 1955, p. 686.

(École Nationale Supérieure Agronomique, Nancy.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — L'ultrastructure des chromosomes métaphasiques d'une Orchidée. Étude au Microscope électronique. Note (*) de M. Robert Chardard, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'ultrastructure des chromosomes d'une Orchidée hybride *Vanda Boshii* a pu être observée en métaphase de la division pollinique. Le chromosome est constitué de fibrilles dont la taille varie de 80 à 100 Å et qui décrivent des hélices variées.

Les chromosomes ont déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux au microscope électronique (M. E.). Mais leur étude est assez décevante et le M. E. n'a pas résolu les questions pendantes sur la structure des chromosomes. Cela tient pour une grande part à la difficulté de saisir leur structure par un fixateur approprié. Aussi la plupart des observations ont-elles porté sur des chromosomes spéciaux, tels que chromosomes géants des larves de Diptères, « lampbrush » chromosomes, chromosomes interphasiques de certains Protozoaires ou sur des états particuliers du noyau (spermiogenèse par exemple). La structure des chromosomes métaphasiques au cours de la division nucléaire (méiose ou mitose) n'a été décrite que dans quelques cas : Rozsa et Wyckoff (¹), dans les cellules du méristème radiculaire d'Allium Cepa, Selby (²), dans des cellules tumorales de Souris. Mais ou le fixateur est impropre, ou les coupes sont trop épaisses.

Porter (3) a étudié des cellules tumorales de Rat, en division, fixées correctement; il a vu des chromosomes métaphasiques composés d'un matériel très finement granuleux ou fibreux distribué d'une façon homogène dans tout le chromosome. En fait, les micrographies sont à trop faible grossissement ($G \times 10$ 000 à 15 000) pour révéler leur structure intime.

Kaufmann et Mc Donald (4) observent, à l'aide de coupes ultra-fines, des chromosomes de Tradescantia, fixés au préalable par l'acide acétique. Leur structure est grossière, mais révèle cependant une nature fibrillaire.

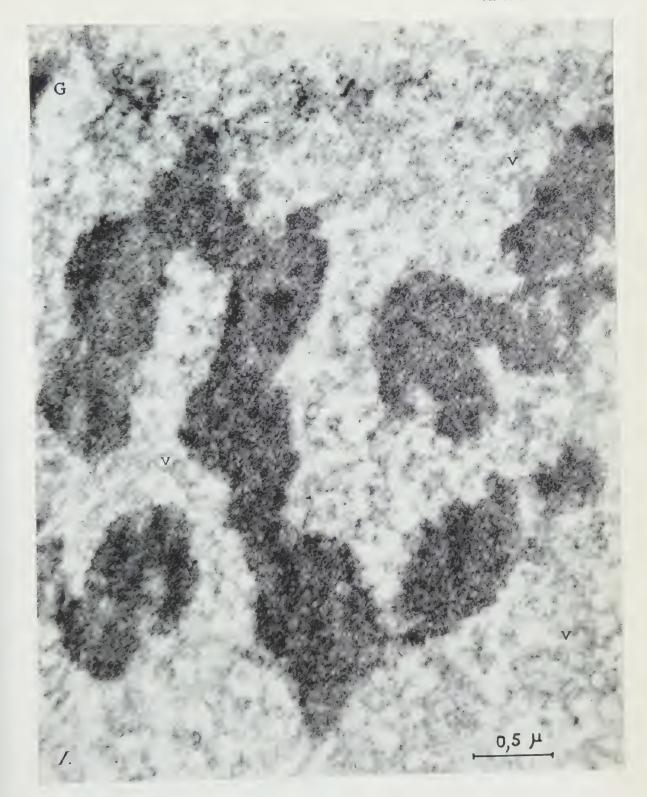
A notre connaissance, il n'existe donc pas de description valable de la structure du chromosome normal, de fin de prophase ou de métaphase.

Mat'eriel et méthodes. — Les anthères de l'Orchidée Vanda Boshii $(V.\ tricolor \times V.\ luzonica)$ ont été fixées par l'acide osmique suivant Palade et traitées suivant une technique déjà décrite (5).

Observations. — Ce sont les chromosomes métaphasiques de la division pollinique qui nous ont fourni les images les plus nettes. De plus, il est facile de reconnaître à ce stade leur orientation. La figure I montre un chromosome coupé longitudinalement sur presque toute sa longueur : il apparaît granuleux et homogène. A plus fort grossissement (fig. II), on

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. I. — Chromosomes métaphasiques coupés longitudinalement. Au centre : chromosome entier; à droite et à gauche : fragments de chromosomes. v, vacuoles, G, appareil de Golgi ($G \times 42$ 000).



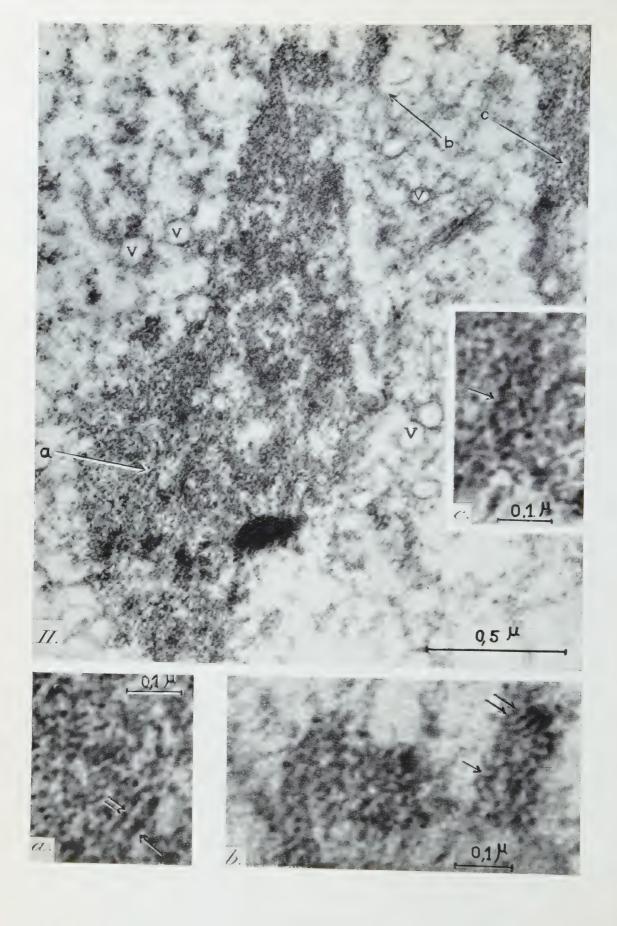


Fig. II. — Chromosome métaphasique coupé obliquement et constitué de nombreuses fibrilles au parcours sinueux. Les espaces clairs au centre du chromosome semblent dus à la présence d'un sillon entre les deux chromatides. Flèches : portions du chromosome agrandies en a, b, c. v, vacuoles; G, appareil de Golgi ($G \times 74$ 000).

a: flèche, fibrille enroulée en une hélice, à spires très serrées; double flèche, fibrille enroulée en une hélice plus lâche ($G \times 147$ 000).

b : flèche, fibrille décrivant une ondulation toute entière comprise dans la coupe; double flèche, série de quatre fibrilles allongées sur une partie de leur trajet (G×147 000).

c : flèche, fragments de fibrilles disposés parallèlement et suggérant l'idée d'une hélice dont la coupe n'intéresse qu'une partie (G \times 147 000).

constate qu'il est fait d'un grand nombre de points, de boucles et de courts bâtonnets, serrés les uns contre les autres, disposés sans aucun ordre apparent. Les figures correspondent sans aucun doute à des fibrilles osmiophiles, dont la coupe n'intéresse qu'un segment très court parce qu'elles sont très contournées. Leur taille est comprise entre 80 et 100 Å et leur épaisseur semble partout à peu près constante, aux erreurs de lecture près. Ces dimensions sont en accord avec celles des fibrilles examinées dans d'autres matériels, à d'autres stades [200 Å dans les chromosomes géants des glandes salivaires (6), 125 Å chez Tradescantia (4), 100 Å chez différents métazoaires (7), 110-120 Å dans diverses Monocotylédones (8), 70 à 100 Å dans le chromosome interphasique des Péridiniens (9). Cependant, si la taille est à peu près analogue à celle du subchromonéma (110-130 Å) de lymphocyte de Souris en interphase (10), elle est plus faible que celle du subchromonéma en division (310 Å). Son diamètre uniforme exclut la présence de chromomères, nodosités que les cytologistes avaient cru observer au M. O. et qu'ils considéraient comme le lieu des gènes.

L'examen des traces osmiophiles suggère fortement qu'elles peuvent provenir de fibrilles enroulées en hélice et coupées sous des angles variés (fig. II a, b, c). Chaque fibrille formerait alors une hélice dont le diamètre serait compris entre 160 et 350 Å et le pas entre 140 et 200 Å (fig. II a et II c, flèche).

Cependant, toutes les fibrilles ne montrent pas un parcours aussi régulier : certaines ont un enroulement plus lâche (fig. II a, double flèche); d'autres peuvent même décrire des ondulations dans un même plan (fig. II b, flèche); d'autres, enfin, peuvent parfois même être étendues (fig. II b, double flèhe).

Il est plus difficile de savoir comment sont associées les différentes fibrilles. Y a-t-il une seule fibrille subissant plusieurs ordres d'enroulement pour finalement donner le chromosome, comme le pense Amano (10), ou bien doit-on admettre la présence de nombreuses fibrilles enroulées en hélices et réunies en faisceau, faisceau qui décrirait lui-même une hélice? Dans ce cas, le chromosome d'Orchidée ressemblerait au chromosome interphasique des Péridiniens, tel que Grassé et Dragesco l'ont décrit (9), à cette différence près que chaque fibrille élémentaire présenterait un enroulement hélicoïdal supplémentaire. Le chromosome métaphasique ne permet pas de trancher. Seule l'étude de l'évolution des constituants nucléaires au cours de la prophase pourra peut-être donner une réponse.

Le chromosome de la métaphase I est fait également de fibrilles osmiophiles de 80 à 100 Å. Mais elles sont serrées et forment une masse compacte, si bien que la structure de cet élément est difficile à mettre en évidence.

Ce que nous pouvons en retenir, c'est que les chromosomes de division hétérotypique et de division pollinique 1 ne diffèrent pas par la nature des fibrilles qui les constituent. Ajoutons que nous n'avons pas mis en évidence de membrane entourant le chromosome, pas plus que de « matrice » osmiophile décelable aux électrons.

- (*) Séance du 29 février 1960.
- (1) Exp. Cell Res., 2, 1951, p. 630-641.
- (2) Ibid., 5, 1953, p. 386-393.
- (3) Fine Structure of Cells, Groningen, 1955, p. 236-250.
- (4) Cold Spring Harbor Symposia on quantitative Biology, 21, 1956, p. 233-246.
- (*) Rev. Cytol. et Biol. végét., 19, 1958, p. 223-244.
- (6) Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology, 21, 1956, p. 257-269.
- (7) Colloquium der Gesellschaft für physiologische Chemie, Springer Verlag, Berlin, 1959, p. 1-30.
 - (8) Protoplasma, 50, 1959, p. 243-268.
 - (9) Comptes rendus, 245, 1957, p. 2247.
 - (10) Cytologia, 21, 1956, p. 241-251.

(Laboratoire de Biologie végétale III, Sorbonne et Laboratoire de Médecine expérimentale du Collège de France, Paris.) PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Les produits du métabolisme glucidique de l'Aspergillus Mangini. Note (*) de M^{11e} Marie-Madeleine Chollet, M^{me} Mireille Moreau et M^{11e} Anne-Marie Laune, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude chromatographique des milieux de culture de l'Aspergillus mangini montre que ce champignon synthétise de nombreux oses et osides : glucose, fructose, saccharose, maltose. S'il a disposé de saccharose, il a, de plus, condensé des fructosanes, tandis que cultivé sur glucose c'est une dextrane qui accompagne les oses.

Un Aspergillus du groupe glaucus, l'Aspergillus Mangini, présente une aptitude remarquable à se développer sur des milieux nutritifs anormalement riches en sucre. Cultivé sur milieu synthétique, il végète encore en présence de 3 000 g de saccharose par litre de milieu de Czapek. Le glucose, de prime abord, semble moins bien toléré, la limite extrême de sa végétation sur milieu glucosé, étant atteinte avec la concentration de 1 800 g de sucre; mais si l'on tient compte du fait que des solutions de 3 200 g de saccharose et de 1 800 g de glucose sont isotoniques, il apparaît que la limite de tolérance du champignon est sans doute déterminée par la concentration moléculaire de la solution nutritive, plutôt que par la nature du sucre fourni. Cependant, le développement du mycélium est, d'une manière générale, sensiblement meilleur, dans les cultures sur saccharose.

Quels que soient les besoins énergétique et plastique de l'Aspergillus Mangini, pour réaliser les diverses phases de son cycle végétatif, les quantités de sucre présentes dans les milieux de culture, à de telles concentrations, sont certainement excédentaires; la viscosité, apparemment inchangée, des milieux de culture, en fin de végétation, en témoigne. Sous quelle forme subsistent les sucres? Demeurent-ils purement et simplement « inutilisés », ou bien ont-ils été transformés, « remaniés », l'Aspergillus puisant dans ces transformations une partie de l'énergie nécessaire à l'élaboration de sa substance et à l'entretien de sa vie.

L'une de nous, ayant cultivé cet Aspergillus Mangini sur milieu de Czapek, auquel avaient été ajoutées des quantités variables de sucre : glucose ou saccharose (de 100 à 3 000 g/l), et ceci à diverses températures (entre 5 et 33°) à la lumière et à l'obscurité, la composition glucidique des divers milieux, en fin de végétation du champignon, a été déterminée par analyse chromatographique.

Il est apparu que les variations dans les conditions de culture : variations d'éclairement, de température, et de concentration en sucre, sont sans véritable influence sur la composition glucidique des milieux; elles n'interviennent que faiblement sur le taux des divers sucres présents. Par contre,

les cultures sur saccharose diffèrent profondément des cultures sur glucose.

Dans les cultures à base de saccharose, quelle que soit la quantité de sucre mise à la disposition de l'Aspergillus, quinze jours après l'ensemencement, tout le disacharide a pratiquement disparu. Les produits de son hydrolyse n'ont pas également convenu au champignon car tandis que le fructose a été utilisé, le glucose s'est accumulé dans le milieu. Des glucides alors présents, le glucose est le seul sucre qui soit abondant.

A côté du glucose et des traces de fructose et de saccharose, existent des polyoses, synthétisés par l'Aspergillus, et qui, sur les chromatogrammes, s'échelonnent, au-dessus du saccharose. Ces polyoses ont été isolés et étudiés. Ils constituent deux séries :

- Les uns proviennent de la condensation du glucose et sont, sur les chromatogrammes, révélables par le phtalate d'aniline. Dans les cultures sur saccharose, ces polyoses ne sont représentés que par un terme : le maltose.
- Les autres proviennent de la condensation du fructose. Leurs taches sont situées, sur les chromatogrammes, entre le maltose et le stachyose, et sont révélées par l'urée. Il s'agit d'une série de polyoses comportant quatre termes : tri- tétra- penta- et hexahexosane, formés d'une molécule de saccharose unie à une, deux, trois, quatre molécules de fructose; série de fructosanes identique, quant à la nature et au nombre de termes, à celle que nous avons récemment rencontrée, dans des sucres roux (¹) et qui est vraisemblablement d'origine bactérienne.

Dans les cultures sur glucose, une grande partie de ce sucre demeure inutilisée, l'Aspergillus éprouvant, semble-t-il, une certaine difficulté à le transformer. Une fraction a été isomérisée en fructose, ce qui a permis la synthèse du saccharose, mais fructose et saccharose n'existent qu'en très faibles proportions, dans le milieu, et il n'y a pas trace des fructosido-saccharoses rencontrés dans les cultures sur saccharose. Par contre, à partir du glucose, l'Aspergillus a condensé non seulement du maltose mais aussi un trisaccharide, constitué d'une molécule de glucose unie à une molécule de saccharose : monoglucosidosaccharose, dont le spot, sur les chromatogrammes, occupe, sensiblement la même place que le monofructosidosaccharose, mais n'est révélable qu'au phtalate d'aniline, le fructosidosaccharose virant très fortement par l'urée.

Ainsi, le métabolisme glucidique de l'Aspergillus Mangini diffère selon qu'on le cultive sur saccharose ou sur glucose.

Dans le premier cas, grâce à une invertine, le champignon hydrolyse aisément le saccharose, ce qui libère, en quantités égales, du fructofuranose et du glucose. Le fructofuranose, immédiatement repris, est condensé en fructosanes de faibles poids moléculaires, tandis que le glucose s'accumule, le pouvoir de synthèse de l'Aspergillus, vis-à-vis de ce sucre, étant limité à la formation d'un peu de maltose.

Dans le deuxième cas, placé strictement en présence de glucose, la

synthèse du saccharose puis des fructosidosaccharoses, nécessiterait, de la part du champignon, l'isomérisation préalable d'une grande quantité de glucose en fructofuranose. Tout le métabolisme glucidique ultérieur reposerait, en fait, sur l'action d'une isomérase. Or, si cette enzyme existe, son action est peu importante, car ni le fructose, ni le saccharose ne s'accumulent dans le milieu. Étant données ces conditions, ne disposant que de peu de fructose, l'Aspergillus condense du glucose avec le saccharose, et un monoglucosidosaccharose vient s'adjoindre au maltose, la synthèse des glucosanes ne dépassant pas le stade de trisaccharide, par manque de saccharose.

Comment interpréter ces faits? Faut-il y voir l'existence de deux métabolismes différents, ou seulement, en l'absence de fructose, l'existence d'un mécanisme compensateur à la synthèse des fructosanes, impossible. Sur milieu glucosé, toutes conditions étant égales, le champignon forme moitié moins de mycélium que sur saccharose, mais il végète, apparemment très bien. Sans doute s'agit-il d'une manifestation de la plasticité des champignons et de leur pouvoir d'adaptation.

- (*) Séance du 29 février 1960.
- (1) Ind. Agric. et Alim., décembre 1959.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — De quelques troubles dans l'équilibre minéral d'une plante calcifuge en présence de calcium. Note de M^{me} Françoise Lattes, présentée par M. Raoul Combes.

Les cultures de Lupin en présence de quantités croissantes de calcium nous montrent l'existence d'une proportion minimale de magnésium et d'un taux maximal de calcium très vite atteint par les plantes calcifuges.

Le Lupin est une plante strictement calcifuge. Nous l'avons cultivé sur sable siliceux lavé à l'acide chlorhydrique. Nous avons employé la solution nutritive pour culture hydroponique de Hoagland-Arnon I (¹) normale pour la plupart des espèces, mais où le calcium est relativement abondant, quand on cultive des plantes calcifuges. Nous avons aussi fait des cultures de Lupin en augmentant la quantité de calcium dans cette solution nutritive; au lieu de 0,82 g de nitrate calcique par litre de la solution normale (N) nous avons mis 2 fois plus de calcium par litre, soit 1,64 g (II) et 4 fois plus de calcium (IV), soit 3,28 g/l.

L'étude du poids sec, du poids de calcium, de potassium, de magnésium et de phosphore et de leurs proportions nous a permis d'observer l'existence d'un certain taux propre à chaque élément et à chaque partie de la plante.

L'augmentation du calcium de la solution nutritive entraîne dans le Lupin une augmentation de calcium qui n'est pas proportionnelle à celle du milieu.

Taux de calcium % de matière sèche.

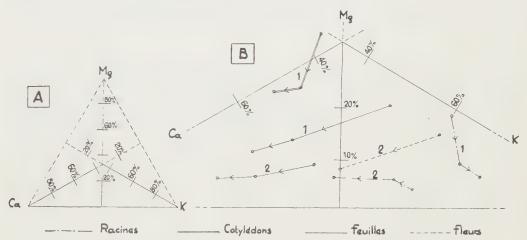
	Stade 2 feuilles.			Stade 4 feuilles.		Stade début floraison.		
Solutions nutritives	N.	II.	IV.	N.	II.	N.	II.	IV.
Racines	0,47	0,71	θ,8	1,17	1,99	ı,66	1,98	2,36
Tiges	0,64	0.89	1,27	1,64	1,65	_	1,67	2,46
Feuilles	0,62	1,68	2,21	3,29	3,04	2,62	3,34	5,5
Fleurs	_	_	_		_	0,72	-	1,44

Avec la solution « normale » le taux de calcium dans les tiges atteint une certaine valeur de 1,65 % de matière sèche, qui est maintenue au cours de la végétation.

Avec une solution 2 fois plus riche en calcium, on pouvait s'attendre à un taux de calcium plus élevé; or, nous avons remarqué que, si la quantité de calcium augmente plus rapidement dans la jeune plantule, le taux atteint avec 2 fois moins de calcium n'est pas dépassé. Ceci montre que la solution dite « normale » contenait une quantité de calcium largement suffisante pour le Lupin.

Avec une solution 4 fois plus riche en calcium, les cultures présentent un aspect nettement chlorosé. D'autre part, nous avons remarqué : 1º que l'absorption totale du calcium est 4 fois plus importante qu'avec la solution normale tandis qu'avec 2 fois plus de calcium la pénétration totale de calcium était loin d'être 2 fois plus importante; 2º que le taux non dépassé avec 2 fois plus de calcium est ici nettement dépassé. L'état pathologique semblerait donc avoir un rapport avec le dépassement du taux maximal de calcium.

Ces constatations faites dans les tiges se retrouvent à peu près identiques dans les autres parties de la plante chez qui on peut observer aussi un taux limite.



- A. Triangle de Lagatu, Maume et Dulac. Chaque sommet représente un des trois éléments.

 Les proportions relatives de chacun de ces éléments sont indiquées en pour-cent sur les bissectrices.
- B. Variations de l'équilibre Ca, K et Mg, au stade deux feuilles (courbe 1) et avant la floraison (courbe 2) lorsque le calcium croît dans la solution nutritive.

Cette augmentation de taux du calcium provoque des perturbations dans le métabolisme des autres minéraux, potassium, phosphore et magnésium comme on peut le voir, en comparant au début de la floraison les lupins cultivés avec une solution « normale » et une solution 4 fois plus riche en calcium.

Si au lieu des pourcentages nous considérons les quantités en milligrammes de minéraux entrés, alors que nous trouvons 4 fois plus de calcium dans la plante chlorosée, le potassium n'a pénétré que 1,7 fois plus, le phosphore 2 fois plus, et le magnésium 3 fois plus.

Ces différences de pénétration entraînent des variations dans les taux de ces minéraux. Le phosphore et le magnésium augmentent dans les tiges et les racines et diminuent dans les feuilles et les fleurs chlorosées. Le taux de potassium ne dépasse pas le taux obtenu avec la solution « normale » sauf dans les tiges, tandis que la fleur chlorosée s'est appauvrie en potassium.

A travers toutes ces perturbations, il est intéressant de suivre les variations du minéral le plus proche du calcium, le magnésium, et d'étudier l'équilibre relatif des trois cations principaux : le potassium, le calcium

et le magnésium. Puisqu'il s'agit de l'équilibre de trois éléments, la méthode représentative qui paraît s'imposer est celle du triangle, popularisé par Lagatu, Maume et Dulac (2) pour le diagnostic foliaire.

Taux % de matière sèche.

	Racine.		Tige.		Feuille.		Fleur.	
		11.	18.	11.	14,	11.	14.	11.
Calcium	1,66	2,22	0,96	2,48	2,62	5,52	0,72	1,44
Potassium	5,48	4,25	6,55	7,37	4'2	4,14	3,17	2.7
Magnésium	0,16	0.18	0,17	0,32	0,28	0,24	0, 25	0,15
Phosphore	1,23	1,39	0,54	0.34	1,15	0,22	0,70	0,46

Étant donné l'augmentation du seul calcium dans le milieu, ce cation tend à prendre la place du potassium et surtout du magnésium (3). Sauf dans les cotylédons où il abonde, la proportion du magnésium est moins grande dans la plante que dans le milieu. Le magnésium diminue de plus en plus dans les fleurs, les feuilles et les racines jusqu'aux approches du taux de 6 % de l'ensemble des cations. Cette proportion paraît représenter un minimum, tant et si bien que toutes les courbes tendent vers ce taux et lui deviennent parallèles sans le dépasser. La proportion du calcium qui jusque-là augmentait surtout aux dépens du magnésium, augmente dès lors aux dépens du seul potassium.

Pour chaque minéral, toute plante maintient son taux entre un maximum et un minimum assez précis. Ces cultures de Lupin nous permettent d'observer le taux maximal de calcium et par suite la possibilité qu'ont le calcium et le magnésium de se remplacer plus ou moins, nous pouvons observer aussi la proportion minimale du magnésium.

(Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Toulouse.)

⁽¹⁾ M. Homes, J. Ansiaux et G. Van Schoor, L'aquiculture, Bruxelles, 1953, p. 73.

⁽²⁾ L. MAUME et J. DULAC, C. R. Acad. Agric., 13 octobre 1948.

⁽³⁾ J. Calmes, Comptes rendus, 249, 1959, p. 292.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Action de quelques régulateurs de croissance extraits de deux espèces de Parthenocissus sur le développement de tissus végétaux cultivés in vitro. Note de M. Aries Kovoor, présentée par M. Roger Gautheret.

Une étude d'extraits de *Parthenocissus tricuspidata* (Sieb. et Zucc.) Planch. et *Parthenocissus quinquefolia* L. nous permet d'affirmer qu'ils contiennent, en hiver, plusieurs régulateurs de croissance exerçant des effets différents sur la prolifération de tissus végétaux cultivés *in vitro*.

Morel (¹) a observé que des explantats de tige de deux espèces voisines Parthenocissus tricuspidata et Parthenocissus quinquefolia cultivés in vitro ont un comportement assez différent. La présence d'auxine dans le milieu provoque chez P. quinquefolia une rhizogenèse très intense, tandis que

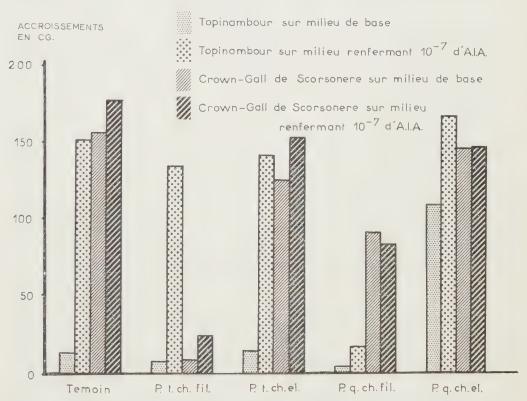


Fig. 1. — Croissance de fragments de parenchyme vasculaire de Topinambour et de crown-gall de Scorsonère sous l'action de différents extraits de tiges de *P. tricuspidata* et de *P. quinquefolia*.

chez *P. tricuspidata* un cal se développe aux extrémités des fragments sans qu'il apparaisse de racines. Une différence de leur pouvoir de prolifération se manifeste en outre selon la période de l'année choisie pour réaliser les cultures. C'est ainsi que les tissus de *P. quinquefolia* se déve-

loppent presque aussi bien en hiver qu'en été, tandis que ceux de *P. tricuspidata* sont incapables de se développer en hiver, même sous l'action de substances de division (¹). Une inertie semblable des tissus de jeunes tiges prélevés pendant la période de repos végétatif a été signalée par Gautheret (²) dans le cas de *Salix caprea*, Lilas, Poirier et Aubépine.

Pour savoir si cette différence est liée à l'apparition saisonnière d'inhibiteurs ou d'excitants de la croissance, nous avons entrepris une étude comparative de l'action de quelques extraits de tiges des deux *Parthenocissus* sur la prolifération de tissus normaux de Topinambour, de tissus de crown-gall de Scorsonère ainsi que de fragments de tiges de *P. tricuspidata* et de *P. quinquefolia*.

TABLEAU I.

Développements comparés d'explantats de P. tricuspidata et P. quinquefolia sous l'action de différents extraits.

(L'absence de prolifération est désignée par O; la prolifération a été indiquée par des croix d'autant plus nombreuses qu'elle fut plus intense.)

	Issus ensemences.							
	P. t	ricuspidata.	P. quinquefolia.					
Fraction ajoutée au milieu.	Milieu de base.	Milieu contenant de l'AIA à 10 ⁻⁷ .	Milieu de base.	Milieu contenant de l'AIA à 10-7.				
Témoin	. 0	++	O	+++++				
« P. t. ch. fil. »	. 0	+++++	+	++++				
« P. t. ch. el. »	. 0	+++++	+	+++++				
« P. q. ch. fil. »	. 0	++	()	++				
« P. q. ch. el. »	. ()	+						

Le 15 octobre 1959, nous avons récolté des jeunes tiges de *P. tricuspidata*, que nous avons broyées et traitées par un mélange d'éthanol et d'eau. Nous avons ajouté à l'extrait obtenu du charbon désactivé et les substances non adsorbées par celui-ci ont été recueillies dans le filtrat (fraction « P. t. ch. fil. »). Une élution de ce charbon par une solution aqueuse de phénol a été ensuite effectuée (fraction « P. t. ch. el. »). Une extraction identique de tiges de *P. quinquefolia* nous a donné les deux fractions correspondantes « P. q. ch. fil. » et « P. q. ch. el. ». L'alcool et le phénol introduits pendant l'extraction furent éliminés, le pH des extraits fut ajusté à 7 et des quantités aliquotes de ces quatre fractions ont été incorporées aux divers milieux nutritifs utilisés dans l'expérience suivante :

Nous avons ensemencé des fragments de xylème de Topinambour, des fragments de jeunes tiges de *P. tricuspidata* et de *P. quinquefolia* prélevés le 24 novembre 1959 ainsi que des explantats d'une souche de crown-gall de Scorsonère sur un milieu gélosé contenant des sels minéraux et 5 % de glucose. A ce milieu ont été ajoutées, les différentes fractions décrites, ci-dessus associées ou non à 10⁻⁷ d'acide indole acétique (AIA). Nous avons enfin réalisé tous les témoins nécessaires.

La croissance des tissus de Topinambour et de crown-gall de Scorsonère (accroissement du poids frais d'explantats) au bout de 39 jours de culture, a été exprimée graphiquement (fig. 1). Quant aux segments de tiges de Parthenocissus, leur prolifération ne se prête guère à une évaluation quantitative rigoureuse. Nous avons donc représenté dans le tableau I, d'une manière relative, par le choix arbitraire d'un certain nombre de croix, les degrés de développement des explantats, en négligeant le fait que les néoformations se manifestaient sous la forme de cals (P. tricuspidata) ou de racines (P. quinquefolia).

Si l'on présume l'existence d'un inhibiteur dans la fraction « P. t. ch. fil. » en raison du fait qu'elle provoque l'inhibition totale des tissus tumoraux de crown-gall de Scorsonère, cet inhibiteur, lorsqu'on l'associe à l'AIA, ne semble avoir aucun effet sur la prolifération des trois tissus normaux étudiés. D'autre part, les extraits provenant de P. tricuspidata ne semblent pas posséder de facteurs auxiniques décelables par une réaction excitoformatrice provoquée chez les différents tissus normaux cultivés en milieu dépourvu d'AIA. Par contre, ils sont capables de renforcer la croissance des explantats des deux espèces de Parthenocissus déjà provoquée par une auxine. Signalons ici que, contrairement aux observations de Morel, nous avons constaté que des segments de tiges de P. tricuspidata ont été capables de proliférer in vitro d'une manière parfois même intense.

En ce qui concerne *P. quinquefolia*, l'un des deux extraits (« P. q. ch. el. »), ajouté seul au milieu de base provoque la prolifération des tissus de Topinambour : ceci suggère qu'il contient un facteur de nature auxinique. Cependant, la fraction « P. q. ch. fil. » agit comme un puissant inhibiteur de ces mêmes tissus de Topinambour sur milieu renfermant de l'AIA sans exercer pour autant une action sur des tissus de crown-gall de Scorsonère. Le traitement par du charbon désactivé semble donc avoir effectivement séparé deux régulateurs de croissance provenant de *P. quinquefolia* et agissant de manière totalement différente sur le développement de tissus de Topinambour cultivés *in vitro*.

⁽¹⁾ G. Morel, *Thèse*, Paris, 1948, 112 pages et *Ann. Epiphyt.*, nouv. série, 14, 1948, p. 123-234.

⁽²⁾ R. J. Gautheret, La culture des tissus végétaux, Masson, Paris, 1959, 863 pages.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Prolifération, in vitro, d'un tissu du péricarpe d'Ecbalium elaterium Rich. Note (*) de M. François Nysterakis, transmise par M. Henri Gaussen.

Les cellules, de tout âge, de la pulpe de baies de *E. elaterium* prolifèrent lorsqu'elles reçoivent des sels minéraux et du glucose. Par contre, les cellules de tissus périphériques de ce fruit, riches en faisceaux, ne se divisent pas sous les conditions ci-dessus, ni lorsqu'ils reçoivent de nombreuses « substances stimulantes ». On est en droit de s'étonner, pour plusieurs raisons, du comportement des tissus de cet organe.

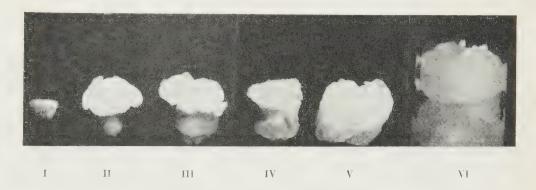
Les originales recherches de Nitsch (¹) ont montré qu'on peut obtenir in vitro des petites tomates mûres, en cultivant des ovaires entiers dans un milieu contenant du jus de tomate. Letham (²) réussit par la suite la prolifération anarchique et des sous-cultures de fragments de tissu de pommes et établit leur double besoin en acide dichlorophénoxyacétique et lait de noix de coco. Schræder et al. (³), (⁴) obtiennent aussi un début de prolifération sur le tissu du péricarpe des fruits mûrs d'avocat et probablement sur le tissu du mésocarpe de Citrus medica, en se servant de milieux moins complexes.

J'ai cherché de mon côté si les tissus d'autres fruits se divisent abondamment à partir de composés définis, et surtout sans le concours des substances dites « stimulantes ». Un certain nombre de tels tissus et de segments de tiges qui portaient les fruits sont actuellement à l'étude. Je donnerai, pour le moment, les réactions des tissus de fruits de $E.\ elaterium$, dont le choix a été dicté par d'autres considérations et du fait aussi que la plupart des cellules de sa pulpe dégénèrent bien avant la maturité complète des baies.

Comme dans mes cultures antérieures, les fruits de tout âge étaient stérilisés par l'alcool absolu et éventuellement, rapidement flambés. Les plus jeunes (1,5×0,8 cm) portaient des fleurs fanées; les plus âgés mesuraient 4×2 cm et contenaient des graines déjà brunes. Après épluchage tout à fait superficiel (ou sans épluchage) on prélève deux à six tranches, de 4 à 8 mm d'épaisseur, sur chaque fruit. Pour la comparaison, les graines, même immatures, étaient soigneusement écartées ou encore laissées sur place. Tous les substrats contenaient par litre, 30 g de glucose et 10 g de gélose. Les milieux de base renfermaient les sels minéraux préconisés par Gautheret (5), Heller (6) ou Skoog et coll. (7) ou simplement, en grammes par litre: KNO3, 0,8; H2KPO1, 0,8; MgSO1, 0,5; Cl2Ca, 0,1; ClNa, 0,1. Les produits ci-après ont été également éprouvés, isolément ou sous certaines combinaisons (10-6): acide indol-β-acétique (0,1 à 10), gibbérelline (20), glutathion (50), hydrolysat de caséine (500), l-cystéine (10); (6 g/l): extrait de levure ou de malt; (15 %) lait de noix de coco.

Au cours des deux dernières périodes de fructification de *E. elaterium* (1958-1960), de nombreuses répétitions ont eu lieu. Voici les principaux résultats obtenus.

Deux jours après l'ensemencement, les tranches, provenant de fruits encore jeunes, portent un mamelon sur leur section libre, dû au volume accru des cellules de la pulpe. Ces cellules se divisent ensuite et l'une ou les deux sections de chaque tranche (épluchée ou non), se couvre d'un tissu néoformé (photos II à IV). Par contre, les tissus périphériques qui entourent initialement le précédent, ne prolifèrent pas (*). Autour du dixième jour de culture, ces tissus se déchirent longitudinalement et se déplient (photos IV et V), libérant ainsi les tissus adjacents en prolifé-



Culture in vitro de tissu du fruit d'E. elaterium Rich.

Grandeur naturelle faiblement réduite; grossissement sensiblement le même partout.

I. Tranche non épluchée de fruit très jeune (d = 7 mm) avant ensemencement.

II. Tranche identique au 10e jour de culture.

III. A la même date, tranche prise sur un fruit plus âgé (d = 13 mm).

IV. Tranche du même fruit épluché montrant, sur le devant, les tissus périphériques fendus.

V. Culture identique cinq jours plus tard, avec tissus périphériques dépliés.

VI. Culture de deux mois après le premier repiquage. On distingue à sa base et en avant, le fragment du tissu périphérique initial, sectionné avec le tissu néoformé repiqué; pour limiter le nombre des blessures il a été laissé sur le tissu sous-cultivé.

ration. Les tissus néoformés, assez fragiles, possèdent de grosses cellules à parois minces, comme les tissus dont ils dérivent; ils occupent le deuxième mois de culture, une hauteur de 1 à 2,5 cm dans chaque tube. Le processus ci-dessus débute et se déroule plus lentement sur les tranches provenant de fruits âgés et dont les cellules de la pulpe sont pour la plupart, lors de l'ensemencement, en voie de dégénérescence ou déjà liquéfiées.

D'une répétition à l'autre, le pourcentage de sous-cultures réussies est encore faible ou variable, du moins lorsqu'on utilise des cultures de deux mois. Les nombreux découpages et les substrats gélosés semblent peu favorables pour le repiquage de ce tissu fragile. Le choix de morceaux naturellement plus ou moins détachés de l'ensemble de la culture, donne de meilleurs résultats. La photo VI montre la plus grosse culture obtenue

dans le milieu de base de Gautheret; elle mesure 33×30 mm. J'ajouterai enfin que, dans tous les milieux essayés, la vitalité de la plupart des sous-cultures diminue après le deuxième repiquage.

Certains milieux complexes se sont souvent montrés faiblement plus stimulants que d'autres, aussi bien dans le cas de tranches (prélevées surtout après le mois de septembre) que pour les tissus repiqués. Mais les faits fondamentaux restent surtout les suivants :

1º Les cellules des fruits de *E. elaterium*, les plus aptes à se diviser et à croître, *in vitro*, sont précisément celles qui, dans les conditions naturelles, dégénèrent les premières.

2º Les cellules des tissus internes des baies étudiées se multiplient abondamment à partir de composés très simples et connus. Il n'en est pas de même pour les cellules des tissus qui entourent les précédents. Les substances « stimulantes » utilisées ne peuvent, en outre, suppléer à l'incapacité de ces cellules de proliférer in vitro.

Il serait prématuré de chercher un dénominateur commun dans les processus qui contrôlent la division des cellules internes du péricarpe des baies d'E. elaterium, des cellules cancéreuses ou de celles qui présentent le phénomène d' « anergie ». On peut, par contre, retenir que, sous des conditions définies, le potentiel pour la division des tissus internes et périphériques des baies de E. elaterium est très différent. On peut également se demander si cette différence existe avant la fécondation des ovules; sur ce point et quelques autres, je me propose de revenir.

(*) Séance du 22 février 1960.

(1) Nitsch, Comptes rendus, 229, 1949, p. 445.

- (2) Letham, Nature, G. B., 182, 1958, p. 473-474.
- (3) Schræder et Spector, Science, 126, 1957, p. 701.

(4) Schreeder, Science, index, 122, 1955, p. 601.

(°) Gautheret, Manuel technique de culture des tissus végétaux, 1942, Masson, Paris.

(6) Heller, Thèse, Paris, 1953.

(7) Skoog et Tsui, Amer. J. Bot., 35, 1948, p. 782.

(8) J'entends par prolifération, la néoformation de tissus bien visibles macroscopiquement. Lorsque le milieu contient surtout du lait de noix de coco, on trouve au microscope dans les tissus périphériques quelques cellules dédifférenciées, agrandies ou ayant subi un très petit nombre de divisions.

ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Sur une larve de Distome, parasite de têtards de Rana esculenta L., devenant adulte chez le Chat domestique Felis catus L. domest. et le Pigeon domestique Columba livia Gmel. domest. Note (*) de MM. Robert Ph. Dollfus et Jean Timon-David, présentée par M. Louis Fage.

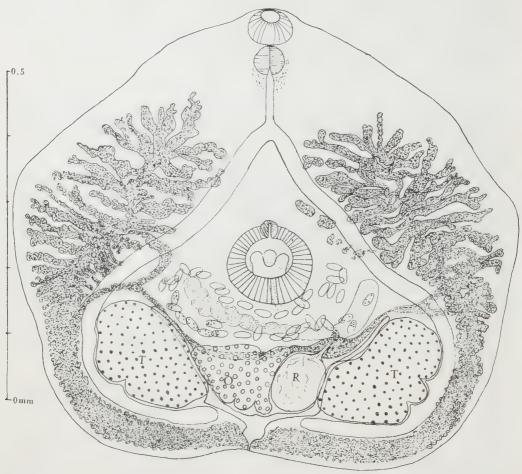
Le Trématode étudié est parasite de têtards de Grenouille au deuxième stade larvaire de la période de son cycle évolutif où il vit en pécilotherme; le stade adulte, qui correspond à la période du cycle où il vit en homéotherme a été obtenu chez le Chat et le Pigeon.

Aux environs de Marseille, nous avons trouvé en abondance, dans des têtards de Rana esculenta L., la larve métacercaire enkystée d'un Distome de la famille Heterophyidæ. Les kystes métacercariens sphériques, diamètre 300-380 μ, à paroi assez épaisse et résistante (9 à 10 μ), sont disséminés dans le derme de tout le corps et, particulièrement, de la queue du têtard; ils sont généralement entourés d'une couche de mélanoblastes. Cette métacercaire, d'après des matériaux de même provenance, a déjà été décrite par Ch. Joyeux, J. G. Baer et P. Carrère (¹). Nous renvoyons à leur description. Ces auteurs ont tenté, sans succès, d'obtenir l'adulte chez des couleuvres (Natrix), des rats et des furets, mais ils l'ont obtenu dans la portion terminale de l'intestin grêle de chats et en ont donné une description succincte; l'utérus des adultes (600 μ de long × 700 μ de large) chez un chat autopsié au 6e jour, contenait de 45 à 80 œufs, mesurant 30-35 × 16-19 μ.

Nous avons repris ces expériences; nous avons aussi obtenu des adultes chez des chats, mais en petite quantité. Nous avons alors essayé l'infestation de pigeons. Malgré les différences de température du corps et de composition du milieu digestif entre le Chat et le Pigeon, nous avons obtenu, chez ce dernier, des adultes en très grand nombre, contenant de 40 à 90 œufs de 16,6 × 30 µ à 15 × 33 µ. Nous sommes d'avis qu'il s'agit de la même espèce que celle étudiée par Joyeux, Baer et Carrère. L'hôte normal dans la nature est-il un mammifère ou un oiseau? Nous n'avons pas réussi à le savoir et nous n'avons pas, jusqu'à présent, trouvé la cercaire qui parasite le Mollusque premier hôte. Il est remarquable que, parmi les genres et les espèces de Distomes Heterophyidæ dont il existe une description, il n'y en ait pas un seul auquel notre Distome puisse être attribué (²). Nous donnons ci-après les caractéristiques de ce Distome.

Heterophyidæ, corps fortement déprimé, à contour très variable, souvent subpentagonal, plus long, aussi long ou moins long que large, mais toujours élargi dans sa partie moyenne, dimensions variables : par exemple 442×411 , 505×535 et 520×715 μ au bout de 54 h et 700×760 μ au bout de 7 jours, chez des pigeons. Cuticule finement spinulée, ventouse

orale terminale, à peu près moitié moins large que la ventrale, qui est médiane, à peu près au début de la moitié postérieure du corps. Prépharynx nul, pharynx un peu moins long que la ventouse, œsophage un peu plus long que le pharynx; branches intestinales très longues, passant en dehors des testicules, au contact de leur bord externe et de leur



Massaliatrema gyrinicola n. gen., n. sp. Adulte expérimental dans l'intestin d'un pigeon (7º jour de l'infestation par métacercaire). Longueur, 700 μ ; largeur, 775 μ ; ventouse orale, 71,2 \times 46 μ ; ventouse ventrale, diamètre, 0,120 μ ; pharynx, 47,5 \times 47,5 μ ; œsophage, 83,12 μ . Vue ventrale. Épines cuticulaires non figurées. O, ovaire; T, testicule; R, réceptacle séminal.

bord postérieur, restant toujours séparées des bords du corps par des follicules vitellogènes. Testicules un peu lobés, situés symétriquement dans le dernier tiers de la longueur du corps; séparés l'un de l'autre par l'ovaire, toujours lobé et le receptaculum seminis, de grosseur variable, situé au même niveau, sur une même ligne transversale, parallèle au bord postérieur du corps. L'ovaire est au contact du bord gauche du testicule droit et du bord droit du receptaculum seminis. Le receptaculum seminis est au contact du bord droit du testicule gauche et du bord gauche de l'ovaire. Vésicule séminale en forme de boyau transversal entre les glandes génitales et la ventouse ventrale. Vitellogènes très ramifiés, remplissant tout l'espace entre les branches intestinales et les bords du corps. Vitelloducte transverse dorsalement contre le bord antérieur des testicules, de l'ovaire et du réceptacle séminal. Canal de Laurer non observé. Utérus court, intercæcal, passant transversalement de droite à gauche, puis de gauche à droite dans l'espace entre les glandes

génitales et la ventouse ventrale. Œufs à maturité : $16,6 \times 30-33 \mu$. Sinus génital dans le bord antérieur de la ventouse ventrale. Vessie excrétrice en V, la branche droite passe entre le testicule droit et l'ovaire; la branche gauche entre le testicule gauche et le receptaculum seminis; les branches ne semblent pas s'avancer plus en avant que le bord antérieur des testicules. Pore excréteur terminal, médian.

Nous proposons pour ce parasite le nom *Massaliatrema gyrinicola* n. gen., n. sp.; la définition du genre est provisoirement celle de l'espèce type . . .

(*) Séance du 29 février 1960.

(1) Comptes rendus, 199, 1934, p. 1067.

(2) Joyeux, Baer et Carrère ont rapporté la métacercaire et l'adulte qu'ils ont étudiés

à Euryhelmis squamula (Rudolphi, 1819).

(*) Le genre le plus voisin par la topographie des organes est *Metagonimoides* E. W. Price (*J. Washington Acad. Sc.*, 21, n° 16, 1931, p. 405-407, fig. 1-2), mais, chez la seule espèce du genre, *M. oregonensis* Price 1931, de l'intestin de *Procyon lotor* (L.), la ventouse ventrale est à droite de la ligne médiane et l'utérus localisé du côté gauche, la vésicule séminale est au même niveau que la ventouse ventrale, l'ovaire et le réceptacle séminal sont en avant de l'espace intertesticulaire. Ces différences sont trop importantes pour que notre espèce puisse être placée dans ce genre et dans la même sous-famille (*Metagoniminæ*).

CYTOLOGIE. — L'ultrastructure de l'appareil basal des flagelles chez Cryptobia helicis (Flagellé, Bodonidæ). Note (*) de M. Chandra K. Pyne, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une étude antérieure (¹) nous avons décrit quelques particularités de *C. helicis*. Nous présentons ici la structure des grains basaux de ce Protozoaire et leurs relations avec les autres organites cellulaires.

Cryptobia helicis est doté de deux flagelles, chacun possédant les fibrilles typiques, neuf paires périphériques autour d'une paire de fibrilles axiales, et en outre quelques rubans (4) (fig. 8). Les deux flagelles, l'antérieur ainsi que le postérieur, pénètrent ensemble dans la cellule, près de l'extrémité antérieure, par une invagination de la pellicule (fig. 5). Nous sommes enclins à penser que cette invagination correspond à la vacuole que Grassé (2), (3) a vue après une coloration par le vert lumière accompagnant un Feulgen. Cette cinétovacuole peut atteindre un diamètre de 1 µ et une profondeur de 1,2 \mu. Elle est limitée par une mince membrane unique qui est évidemment la continuation de la couche externe de la pellicule, les fibrilles de la couche interne ne faisant pas partie de cette invagination. Sur un côté de la cinétovacuole, on voit dans quelques coupes, cinq ou six formations rondes, très osmiophiles et homogènes, sans aucune structure évidente. Ces formations représentent des coupes des fibrilles qui prennent naissance sur le côté de la cinétovacuole. Les fibrilles cinétovacuolaires restent attachées sur la paroi de la vacuole ou se séparent et cheminent alors sur une courte distance, finissant sans aucune liaison avec aucun autre organite. Elles ont un diamètre moyen de 400 Å et donnent peut être quelque rigidité à la cinétovacuole, laquelle correspond évidemment aux invaginations analogues décrites chez Leishmania donovani (1), Trypanosoma equiperdum (5), Euglena gracilis et Peranema trichophorum (6). Les filaments que Roth a trouvés

EXPLICATION DES PLANCHES.

Cryptobia helicis. Fixation par l'acide osmique.

PLANCHE I.

Fig. 1-3. — Trois coupes sériales de la même cellule dans la région de la cinétovacuole, montrant la manière d'entrer des flagelles dans le cytoplasme (G×42 500).

Fig. 4. — Coupe longitudinale du flagelle et cinétosome. Les fibrilles centrales ne continuent pas dans le cinétosome. Le cinétonucleus n'est pas en contact avec le cinétosome (G×41 250).

Fig. 5. — L'entrée des flagelles dans la cinétovacuole. Sur un côté on voit des coupes transversales des fibrilles cinétovacuolaires (G×50 000).

Fig. 6. — Coupe longitudinale du cinétosome (G×60 000).

Fig. 7. — Coupe montrant les racines flagellaires ($G \times 37500$).

Fig. 8. — Même que figure 5 ($G \times 38750$).

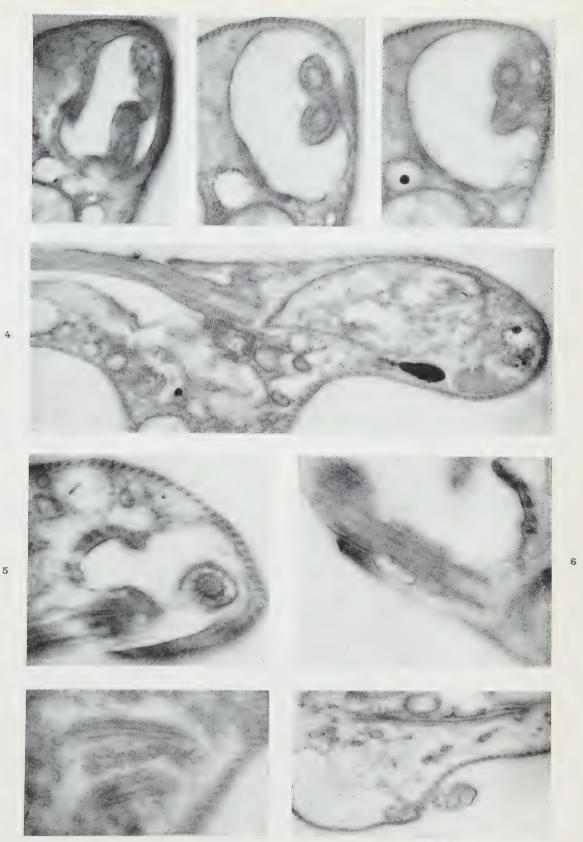




PLANCHE II.

Coupes de cinétonucleus.

On remarque la différenciation dans la région périphérique et la région centrale. Fig. 9 (G \ 12 500).

Fig. 10. — On voit aussi les fibrilles cinétovacuolaires ($G \times 28$ 750). Fig. 11. — Outre le cinétonucleus, on voit l'appareil de Golgi et les autres organites cellulaires ($G \times 24$ 000).

autour du « flagellar reservoir » dans les deux derniers Flagellés ne correspondent pas aux filaments trouvés dans notre matériel où ils sont plus épais.

Les flagelles pénètrent dans le corps du Flagellé au fond de la cinétovacuole. Les rubans flagellaires s'arrêtent un peu avant et n'entrent pas dans le crytoplasme. Ainsi nous pouvons voir des coupes transversales de flagelles avec ou sans rubans. L'origine de ces rubans reste donc problématique. La membrane flagellaire est une continuation de la membrane cinétovacuolaire qui est la même que la membrane pelliculaire externe. Les deux fibrilles centrales s'arrêtent au niveau de la membrane cinétovacuolaire tandis que les neuf paires de fibrilles périphériques continuent dans le cytoplasme pour constituer le grain basal ou cinétosome ou blépharoplaste. Nous n'avons pas observé le grain axial qui a été trouvé à la base des fibrilles centrales à l'extrémité distale des cinétosomes chez plusieurs Ciliés (7) et chez la Chrysomonadine Chromulina psammobia (8). Les grains basaux, constitués par neuf paires de fibrilles tubulaires, ont un diamètre d'environ 0,15 \mu et une hauteur d'environ 0,3 \mu. Les deux grains basaux peuvent être, soit parallèles l'un à l'autre, soit perpendiculaires ou disposés sous un angle variable, mais nous n'avons jamais trouvé aucun contact direct ou indirect (par l'intermédiaire des autres filaments) entre les deux cinétosomes. Gibbs et coll. (9) ont constaté que chez Chlamydomonas mœwusii, qui est aussi doté de deux flagelles, il y a une fusion entre les deux cinétosomes. Chez Peranema trichophorum Roth (6) a trouvé un groupe de filaments qui réunit les deux cinétosomes.

Le cinétonucleus ou cinétoplaste de C. helicis est un organite très remarquable. Il atteint une grandeur énorme, plus importante que le noyau même, et est Feulgen positif. Sur les micrographies électroniques, il se montre comme ayant une ultrastructure caractéristique (fig. 9-11). Une double membrane, bien osmiophile, l'entoure. La région périphérique est constituée d'un matériel très osmiophile et homogène, dans lequel sont inclus des tubules dont on peut voir des coupes sous des plans divers. Ces tubules ayant un diamètre entre 200 et 500 Å possèdent une mince paroi bien nette. La région centrale, plus claire, est en général occupée par une substance fibreuse mais on peut aussi voir des coupes des tubules qui sont moins épaisses que celles de la région périphérique. Les tubules périphériques, avec leur matrice osmiophile, peuvent se prolonger de temps en temps vers l'intérieur (fig. 9). Cette dissérenciation entre les deux régions concorde avec la découverte de Grassé (2) à savoir que la région centrale du cinétonucleus peut souvent rester incolore avec le Feulgen. Une structure semblable a été décrite jusqu'à maintenant pour le cinétonucleus de Stigomonas oncopelti de la famille proche des Trypanosomidæ par Newton et Horne (10). Mais ceux-ci décrivent la région périphérique comme ayant une ultrastructure semblable à celle de noyau (ce qui n'est pas le cas dans notre matériel), et la région centrale comme constituée de filaments et de granules. Ces auteurs constatent encore que ces filaments et granules proviennent des fibrilles cinétosomiennes. Mais nous n'avons trouvé aucun contact direct entre le cinétosome et le cinétonucleus, bien qu'ils puissent être très proches l'un de l'autre. Il faut signaler ici l'absence de contact entre les deux organites dans les autres Trypanosomid flagellés étudiés en microscopie électronique jusqu'à maintenant (4), (5).

Grassé (²) a décrit deux filaments chez C. helicis qui se détachent des cinétosomes, qu'il considère comme des racines flagellaires; leur existence n'a pas été confirmée par Kozloff (¹¹). Sur quelques coupes de C. helicis nous avons pu trouver deux groupes de fibrilles tubulaires. Bien que nous n'ayons pas pu montrer leur connection avec les cinétosomes, il n'y a aucun doute que ces groupes de fibrilles correspondent aux filaments décrits par Grassé. Chaque groupe est fait par un petit nombre de fibrilles, chacune d'environ 200 Å de diamètre. De pareilles fibrilles, en connection avec les cinétosomes des flagelles et des cils ont été décrites chez plusieurs Flagellés [Euglena et Peranema (⁶)] et Ciliés [Ophryoscolecidæ (⁴²) et Euplotes (⁷)].

Kozloff (11), en employant la technique à l'albuminate d'argent de Bodian, a décrit chez C. helicis un organite assez singulier, en rapport avec l'appareil flagellaire, qu'il a nommé « aciculam ». Mais dans nos micrographies électroniques nous n'avons trouvé aucun organite pouvant correspondre à cet organite. Nous croyons que l'aciculam décrit par Kozloff est le même que l'appareil parabasal ou l'appareil de Golgi décrit 27 ans plus tôt par Duboscq et Grassé (1923). L'appareil parabasal chez diverses espèces de Trichonympha et autres Flagellés sont fortement colorables par les techniques d'imprégnation argentique. La structure fine de l'appareil parabasal de C. helicis est déjà décrite (1).

(*) Séance du 29 février 1960.

(1) C. K. Pyne, Comptes rendus, 248, 1959, p. 1410.

(2) P.-P. Grassé, 64° Congr. Soc. Sav., Clermont-Ferrand, 1931, p. 549-551. (3) O. Dubosco et P.-P. Grassé, Arch. Zool. Exp. Gén., 73, 1933, p. 381-621.

(°) C. K. Pyne, Exp. Cell Res., 14, 1958, p. 388-397; C. K. Pyne et J. Chakraborty, J. Protozool., 5, 1958, p. 264-268.

(5) A. Anderson, L. H. Saxe et H. W. Beams, J. Parasitol., 42, 1956, p. 11-16.

(6) L. E. Roth, J. Ultrastructure Res., 1, 1958, p. 223-234.

- (*) C. Noirot-Timothée, Comptes rendus, 246, 1958, p. 2293-2295; J. T. Randall, Nature, 198, 1956, p. 9-14; L. E. Roth, J. Biophys. Biochem. Cytol., 3, 1957, p. 985-1000. (*) E. Fauré-Frémiet et Ch. Rouiller, Exp. Cell Res., 14, 1958, p. 47-67.
 - (9) S. P. Gibbs, R. A. Lewin et D. E. Philpott, Exp. Cell Res., 15, 1958, p. 619-622. (10) R. W. Horne et B. A. Newton, Exp. Cell Res., 15, 1958, p. 103-111.

(11) E. N. Kozloff, J. Morph., 83, 1948, p. 253-279.

(12) C. Noirot-Timothée, Comptes rendus, 246, 1958, p. 1286.

PHYSIOLOGIE. — Mesure de l'activité journalière du Blaireau européen Meles meles L. Note (*) de MM. René Canivenc, Jean Croizet, Paul Blanquet et M^{me} Maryse Bonnin-Laffargue, présentée par M. Robert Courrier.

La technique que nous proposons dans ce travail permet d'enregistrer l'activité quotidienne du Blaireau européen *Meles meles* L. en liberté. Elle montre que l'éclairement ne peut jouer un rôle essentiel dans le déclenchement de l'ovoimplantation.

La gestation du Blaireau européen Meles meles L. pose un certain nombre de problèmes, qui gravitent autour d'un fait d'observation signalé depuis plus d'un siècle et non encore élucidé : la nidation différée de l'œuf. Après la ponte ovulaire et la fécondation, le développement embryonnaire se poursuit jusqu'au stade blastocystaire, mais s'arrête à cette phase pendant un laps de temps fort long. L'ovoimplantation est de la sorte différée dans le temps et se produira seulement en décembre dans notre région. Les causes de cette ovoimplantation tardive qu'on retrouve dans de nombreuses espèces [cf. R. Courrier (1)] avec cependant des modalités variables, a suscité de nombreuses recherches, la plupart axées sur le rôle du corps jaune [A. Hansson (2)], R. K. Enders (3), M. Watzka (4)] ont signalé, dans les espèces qu'ils ont étudiées, une quiescence du corps jaune pendant la phase de vie libre de l'œuf. Chez le Blaireau nous avons signalé [R. Canivenc (5)] que le corps jaune pendant cette période est petit, mal vascularisé, et possède des cellules en activité sécrétoire réduite. R. K. Enders et O. P. Pearson (6) chez la Marte, A. Hansson (2) chez le Vison, ont montré qu'on pouvait hâter l'ovoimplantation, réduire le retard de nidation, en soumettant les animaux à un éclairement approprié.

Nous avons voulu chercher si l'éclairement, chez le Blaireau, pouvait être un agent de stimulation du corps jaune, comme il semble l'être dans les espèces précédemment décrites. Ceci implique la connaissance de l'activité journalière de l'animal, afin d'apprécier les modalités de l'éclairement solaire.

Cependant le Blaireau possède une écologie qui lui est propre; c'est un animal menant une vie souterraine, vivant en terrier, à plusieurs mètres sous terre et dont la captivité bloque les fonctions de reproduction. De la sorte, la réalisation de cette expérience présente deux nécessités impérieuses :

1º laisser l'animal en liberté;

2º éviter toute cause pouvant troubler le comportement.

Pour ces différentes raisons, les méthodes classiques de mesure de l'activité n'ont pu être appliquées, et il nous a fallu chercher une méthode sélective qui permette exclusivement d'enregistrer l'activité de la femelle et non celle d'un couple, à plus forte raison d'une population. Enfin, il

fallait pouvoir enregistrer automatiquement heure par heure cette activité et s'assurer à tout moment de la présence de l'animal dans son terrier sous plusieurs mètres de terre.

Voici comment sont réalisées ces différentes conditions.

La femelle choisie pour l'expérience reçoit sous la peau du dos immédiatement au-dessous du facia superficialis, un minuscule émetteur radio à transistor, alimenté par une pile de 1,5 V. L'ensemble est inclus dans une matière plastique biologiquement neutre. Cet émetteur envoie verticalement des signaux ayant une fréquence de 530 kc. La cicatrisation terminée l'animal est transporté fort loin de son terrier d'origine et relâché dans un terrier naturel où l'on a simplement disposé des antennes réceptrices en

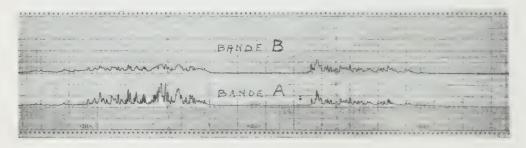


Fig. 1. — Bandes d'enregistrement de l'activité quotidienne du Blaireau européen Meles L.

différents points. Le plan général du terrier a été relevé un an auparavant par sa mise à ciel ouvert et des antennes placées à proximité des différentes bouches et des deux chambres de nidification. Ces antennes dissimulées dans la terre, reçoivent les signaux émis, les discriminent selon un montage classique et les inscrivent sur les deux enregistreurs à bande horaire se déplaçant à 30 mm/h. Dans la première nuit qui suivit sa mise en liberté dans un terrier et un biotope étrangers, l'animal a manifesté une activité lente, hésitante d'abord mais qui s'est affirmée au fur et à mesure dans les jours suivants. Les photographies des bandes d'enregistrement que nous reproduisons (fig. 1) permettent d'apprécier la régularité du rythme de l'activité quotidienne de l'animal. Chacun des traits de la bande A correspond à un passage sous l'antenne des bouches du terrier. Ce mouvement commence toujours la nuit venue et s'achève avant le lever du jour. Cette activité est donc essentiellement nocturne; tous les jours entre 1 et 5 h, l'animal reste dehors sans pénétrer dans son terrier, comme on peut le voir sur la bande A.

La bande B enregistre la présence de l'animal dans les chambres de nidification. Sur l'enregistrement, on peut voir que l'animal occupe les chambres de nidification mais seulement pendant la période nocturne. Il ne les occupe pas la journée; il demeure alors tapi dans une galerie du terrier.

En étudiant les deux bandes A et B, on peut constater que l'animal effectue durant sa phase d'activité nocturne de nombreux trajets de va-et-vient, de l'intérieur vers l'extérieur. La motivation de cette activité peut être, à notre avis, soit l'agrandissement et la préparation de la chambre de nidification, soit l'introduction dans cette chambre de pelotes de végétaux comme on l'observe couramment dans la majorité des terriers à cette époque.

Enfin, on peut s'assurer que l'animal ne sort qu'exceptionnellement de son terrier pendant la phase diurne du cycle journalier.

Cette expérience montre que rien ne permet d'affirmer que pendant la période d'ovoimplantation, en décembre, l'animal est soumis à un éclairement important. Si la photopériodicité intervient dans les phénomènes de reproduction chez le Blaireau, cela serait plutôt par un allongement de la phase nocturne. Cette méthode a également attiré notre attention sur le comportement d'amassement de végétaux à l'intérieur du terrier, dont il reste à trouver la signification et l'importance des facteurs internes et externes qui interviennent dans son accomplissement.

- (*) Séance du 29 février 1960.
- (1) Endocrinologie de la Gestation, Masson, Paris, 1945.
- (2) The physiology of reproduction in Mink (Mustela, vison, Schreb.) with special reference to delayed implantation, Alb. Bonniers, Stockholm, 1947.
- (3) Gestation, Transactions of the second conference, Joshiah Macy Jr. Foundation, 1955, p. 113.
 - (1) Z. mikr. anat. Forsch., 48, 1940, p. 359.
 - (5) Annales d'Endocrinologie, 18, 1957, p. 716.
 - () Amer. Fur. Breeder, 15, 1943, p. 18.

(Laboratoires d'Histologie et de Physique de la Faculté de Médecine, Bordeaux.)

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — A propos du mécanisme physio-pathologique de production de l'hydramnios. Note (*) de MM. MAURICE GRYNFOGEL et Albert A. Plentl, présentée par M. Albert Policard.

L'hydramnios n'est pas dû à un taux d'échange plus rapide entre les trois compartiments liquidiens de l'organisme gravide, mais à une altération de la circulation fœto-placentaire qui modifie le sens des échanges excluant, en particulier, la voie de circulation par le fœtus, d'où une accumulation liquidienne.

L'application des bases théoriques du calcul des taux de transfert se produisant dans des modèles hydrodynamiques à compartiments multiples aux échanges d'eau survenant dans l'organisme gravide animal et humain a permis de définir une véritable circulation du liquide amniotique (¹).

La notion d'une dynamique liquidienne dans ces échanges doit faire reconsidérer les circonstances de production de l'hydramnios. Deux problèmes se posent en effet :

- 1. Les transferts sont-ils modifiés?
- 2. S'ils le sont, où se fait la perturbation?

Deux séries d'expériences ont permis une approche de cet ordre.

1. Transfert comparé de l'eau et des électrolytes du liquide amniotique à l'organisme maternel dans la grossesse normale et la grossesse s'accompagnant d'hydramnios. — On a déterminé par injection d'oxyde de deutérium (40 à 50 ml de D 20), de sodium 22 et de potassium 42 (3 à 4 \mu C) dans le liquide amniotique de douze grossesses normales à terme et de huit grossesses hydramniotiques les taux de transfert de l'eau et des électrolytes entre compartiment amniotique et compartiment maternel.

Dans la grossesse normale (volume amniotique déterminé par la méthode au rouge Congo allant de 500 à 1500 ml) les taux de transfert moyen sont :

25,8 moles d'eau par heure;

15 méquiv de sodium par heure;

0,5 méquiv de potassium par heure.

Dans la grossesse hydramniotique (volume supérieur à 2 000 ml) les taux de transfert moyen sont :

27,3 moles d'eau par heure;

15 méquiv de sodium par heure;

0,5 méquiv de potassium par heure.

La déviation standard pour les deux séries étant de 8 moles d'eau par heure, la différence observée n'a pas de valeur statistique significative.

La première conclusion qu'on peut tirer est donc que la quantité d'eau entrant et quittant le liquide amniotique est constante et indépendante du volume du liquide amniotique. Donc, la constitution de l'hydramnios

n'est pas due à un taux d'échange plus rapide ou à une altération grossière du mécanisme de retrait de l'eau.

Il faut alors envisager un mécanisme plus sensible.

On a pu déterminer l'augmentation quotidienne du liquide amniotique chez une femme enceinte présentant un hydramnios chronique sévère. Cette augmentation était de 150 ml par jour, ce qui représente un gain net de 4 ml/h, soit un peu moins de 1 % du taux de transfert par heure, chiffre se situant en dessous des limites d'erreur expérimentale (²). Ceci suppose donc une perturbation légère du mécanisme d'échange. Nous arrivons ainsi aux éléments de réponse au deuxième problème.

TABLEAU I.

Tableau comparatif des six taux d'échange d'eau entre les trois compartiments liquidiens d'une femme enceinte normale et d'une grossesse compliquée d'hydramnios.

	Grossesse			
	à terme	Hydramnios		
	(ml/h).	(ml/h).		
Fœtus → Mère	3 682	423		
Mère → Fœtus	3 657	881		
$L. A. \rightarrow Fœtus$	149	563		
Fœtus \rightarrow L. Λ	165	99		
$L, A. \rightarrow M\`{e}re$	247	527		
Mère → L. A	265	63		

2. Lieu de l'altération des échanges. — Il faut ici étudier les six taux d'échange survenant entre les trois compartiments liquidiens de l'organisme gravide : amniotique, maternel et fœtal.

Deux conditions indispensables doivent être réalisées (3) :

- 1º L'existence d'un état stable pendant la période d'observation expérimentale où les entrées égalent les sorties;
- 2º L'accès aux trois compartiments : une méthode indirecte permet de reconstruire la courbe d'activité spécifique en fonction du temps, par injection différemment minutée de deux traceurs isotopiques (oxyde de deutérium et de tritium) dans le liquide amniotique (*). Les deux points intermédiaires au zéro et à l'infini théorique ainsi obtenus par analyse de sang du cordon au moment d'une césarienne prévue à l'avance, a permis dans deux cas d'hydramnios, de calculer les six taux de transfert et la participation fœtale.

La comparaison des taux (tableau I) de transfert entre grossesse normale et grossesse hydramniotique montre une différence caractéristique dans le sens de la circulation amniotique.

Dans la grossesse normale, 40 % des échanges d'eau entre liquide amniotique et compartiment maternel passent par l'intermédiaire du fœtus (4).

Dans l'hydramnios, cette voie d'échange est nettement diminuée; le fœtus est véritablement court-circuité.

Si la quantité d'eau quittant le liquide amniotique est sensiblement la même, par contre les taux d'échange individuels et le sens de ces échanges sont modifiés. Les échanges entre liquide amniotique et compartiment maternel sont d'un dixième moindres que dans la grossesse normale.

Il y a donc une modification certaine des échanges fœtus-mère.

Le transfert direct de l'eau du liquide amniotique à la mère est proportionnellement augmenté du fait de la dérivation du circuit hors du compartiment fœtal.

La diminution des échanges mère-fœtus et la preuve apportée précédemment (4) que la majeure partie de l'eau circulant du liquide amniotique à la mère passe par le cordon ombilical, montre que la modification fonctionnelle génératrice d'hydramnios se place au niveau de la circulation fœto-placentaire.

Le sens des échanges est modifié, le fœtus n'y joue plus son rôle et la perturbation ainsi créée entraîne l'accumulation du liquide amniotique.

(*) Séance du 29 février 1960.

(1) A. A. Plentl et M. J. Gray, Surg. Clin. North America, avril 1957, p. 405.

(2) D. L. Hutchinson, C. B. Hunter, E. D. Neslen et A. A. Plentl, Surg. Gyn. Obst., 100, 1955, p. 391.

(3) E. A. FRIEDMAN, M. J. GRAY, D. L. HUTCHINSON et A. A. PLENTL, *J. Clin. Inv.*, 38, 1959, p. 961.

(5) D. L. Hutchinson, M. J. Gray, A. A. Plentl, H. Alvarez, R. Caldeyro-Barcia, B. Kaplan et J. Lind, J. Clin. Inv., 38, 1959, p. 971.

(Départment d'Obstetrique et de Gynécologie, Columbia University, New-York.) NUTRITION. — Relations nutritionnelles entre la gestation et la lactation. Note (*) de MM. Emmanuel Salmon-Legagneur, Julien Perisse et Raymond Jacquot, présentée par M. Robert Courrier.

Chez la Ratte, la production de lait dépend beaucoup plus du niveau nutritionnel de lactation que de celui de gestation. Toutefois les réserves corporelles édifiées pendant la gestation peuvent être utilisées par la laitière soumise aux restrictions alimentaires. Dans tous les cas, la lactation accentue la chute des lipides corporels induite par la gestation.

Cette expérience, qui a porté sur 72 rattes Wistar primipares d'un poids moyen de 200 g, utilise un régime parfaitement équilibré offert soit ad libitum (haut niveau : H), soit en quantité restreinte de 60 % (bas niveau : B). Au cours d'une prépériode de 28 jours, tous les animaux sont largement alimentés. Puis après fécondation, les rattes sont réparties en quatre lots de niveaux nutritionnels différents : HH (haut pendant la gestation et la lactation), HB (haut pendant la gestation, bas pendant la lactation), BH (bas pendant la gestation, haut pendant la lactation), BB (bas pendant la gestation et la lactation). En outre, deux lots témoins H et B servent de référence pour le comportement sans accouplement. Les estimations concernent les variations pondérales des mères, le poids des portées à la naissance, la production laitière appréciée à partir de la croissance des portées [index de Cowie (²)] et la composition corporelle en fin de gestation et de lactation.

Les principaux résultats sont résumés dans les tableaux I et II et prêtent aux commentaires suivants :

Gestation. — La ratte largement alimentée tire un bénéfice propre de la gestation qui se traduit par un gain de poids après la mise-bas (4).

TABLEAU I. — Gestation.

Régime.	Variation de poids vif pour 100 du poids à l'accouplement.		des	on de la com gestantes pou loins de mên	Portées à la mise bas		
		Gestantes (*)		Protides (%).	Lipides	Nombre total de petits.	Poids moy. des petits (g).
H			$+1,7 \\ +3,2$	+5,9 $-0,7$		9,9 9,1	5,4 $4,6$

(*) à l'exclusion du contenu total de l'utérus (fœtus et annexes).

La restriction alimentaire, par contre, ne permet pas à la mère de réaliser un gain pondéral propre. Mais cette dernière assure le développement normal de sa portée sans perdre davantage de poids après mise-bas que les témoins placés au même régime. Il est remarquable que le nombre et la viabilité des petits ne soient pas affectés par de telles

conditions défavorables qui n'ont pour effet qu'une légère diminution du

poids de ces derniers.

La gestation influence la composition corporelle en diminuant la quantité de lipides corporels des gestantes par rapport à celles de témoins de même poids (de 5 à 9 % suivant le régime).

TABLEAU II. - Lactation.

	Production laitière (indice	Poids des mères en fin de lactation en pour 100 du poids	Variations corporelles en fin de lactation en pour 100 des valeurs à Paccouplement.						
Régime.	de Cowie).	A	Poids vif.	Eau.	Protides.	Lipides.			
НП	. 12,6	-5.8	+19.8	+29, I	+18,3	— 3, і			
НВ	. 6,6	-21.4	0	+8,4	+6,2	—3o,ı			
BH	. 13,9	+6,4	- 2,9	+11,6	+3,4	-49,4			
BB	. 3,6	-25,2	-32,4	-18,5	-22,9	-82,7			

Lactation. — Un niveau nutritionnel élevé favorise la production de lait et protège la mère contre la perte de poids (lot HH). Par contre, les effets de la restriction alimentaire diffèrent profondément suivant le moment auquel elle est imposée. Les performances les plus remarquables sont obtenues quand un régime haut de lactation succède à un régime bas de gestation : dans le lot BH, la production de lait est plus importante que dans le lot HH; les rattes du premier lot gagnent du poids pendant la lactation, celles du second en perdent. A l'inverse, une restriction imposée après la mise-bas et succédant à un niveau élevé durant la gestation (lot HB) est beaucoup moins favorable à la production de lait. Néanmoins, ce type d'alimentation donne de meilleurs résultats que lorsque la restriction est imposée dès l'accouplement (lot BB).

Ceci souligne l'importance de la chronologie des restrictions alimentaires : au moment du sevrage les rattes des lots BH et HB ont consommé la même quantité de nourriture et pèsent le même poids, mais les premières ont donné deux fois plus de lait que les secondes. Ce comportement met en jeu le phénomène d'ajustement à des niveaux alimentaires variables, qui se manifeste chaque fois qu'on passe de la restriction à la suralimentation ou inversement (³). Les exigences considérables de la lactation en exagèrent encore l'importance.

L'utilisation des réserves édifiées par la gestante dépend des conditions alimentaires ultérieures. Si le niveau nutritionnel de lactation est élevé, les bénéfices réalisés pendant la gestation n'améliorent pas la production laitière (lot HH). Au contraire, s'il est très bas, l'utilisation des réserves se manifeste de façon sensible par l'augmentation de la quantité de lait produit (lot HB).

La lactation accentue les modifications de composition corporelle induites par la gestation (1). Elle provoque une diminution parfois consi-

dérable du compartiment lipidique (3) et cela, même chez des animaux ayant gagné du poids pendant la lactation (lot BH) ou pendant l'ensemble des périodes gestation-lactation (lot HH). Chez les rattes maintenues en restriction continue (lot BB), la délipidation observée au moment du sevrage correspond au taux physiologique minimal des lipides corporels.

En bref, s'il est juste de penser que les réserves corporelles construites pendant la gestation sont utilisées par la laitière placée en restriction alimentaire, c'est essentiellement le niveau nutritionnel auquel est soumise cette dernière qui motive les performances de lactation : il suffit de fournir une ration adéquate dès la mise-bas pour atteindre et même dépasser les productions des sujets bien nourris depuis l'accouplement.

- (*) Séance du 29 février 1960.
- (1) G. BOURDEL et R. JACQUOT, Comptes rendus, 248, 1959, p. 2405.
- () A. F. Cowie et S. J. Folley, J. Endocrin., 5, 1947, p. 9.
- (1) M. REISS, Endocrinology, 40, 1947, p. 294.
- () P. Rombauts, G. Bourdel et R. Jacquot, Arch. Sc. Physiol., 10, 1956, p. 173.
- () J. F. SYKES, T. W. WRENN et S. R. HALL, J. Nulri., 35, 1948, p. 467.

(Laboratoire de Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.) BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Sur la régénération des membres chez un Batracien Anoure, Alytes obstetricans. Note (*) de M. Maurice Lecamp, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La régénération des membres, chez l'Alyte, en période de métamorphose, est mieux réalisée si, l'amputation étant pratiquée au niveau d'une articulation, le squelette n'est pas lésé. Les déficiences morphologiques des régénérats tiennent à l'ordre perturbé des processus de différenciation.

Chez le têtard d'Alyte, Alytes obstetricans, à l'approche de la métamorphose, la simple amputation d'un des membres postérieurs au niveau de la jambe ou de la cuisse n'est pas suivie de la formation d'un blastème de régénération initiateur d'une structure équivalente typiquement à celle perdue. Entre autres faits qu'on observe au cours du processus l'extrémité du squelette retient l'attention. Dans les stades initiaux d'une régénération normale, comme chez l'Urodèle, en continuité de l'extrémité du squelette sectionné, dans son prolongement, des cellules d'aspect mésenchymateux s'ordonnent en une ébauche qui, dans la suite du processus, formera la partie manquante du squelette; il y a préfiguration de la structure qui sera régénérée, ultérieurement la différenciation histogénétique marquera les caractères définitifs du régénérat. Chez l'Alyte la phase de mise en place de cette ébauche ne se réalise pas. Il y a bien un apport relativement important d'éléments cellulaires à l'extrémité du moignon de membre, mais ceux-ci se localisent contre le squelette, l'entourent, le réparent en comblant les lacunes produites par le traumatisme. A son contact, ces cellules forment du cartilage et l'extrémité est modelée en une forme qui rappelle l'aspect d'un condyle. Il y a eu différenciation histogénétique avant le stade de mise en place de l'ébauche.

Si le squelette n'est pas lésé et donc ne nécessite pas d'être réparé, les éléments cellulaires qui ne sont pas utilisés à cette fin peuvent-ils participer à l'édification d'un régénérat?

Pour répondre à cette question, chez 24 têtards d'Alyte, en période de métamorphose, le membre postérieur droit est désarticulé au niveau de l'articulation tibio-fémorale en ayant soin de ne pas léser le squelette, seuls les tissus mous sont sectionnés; le membre gauche, témoin, est amputé au même niveau mais le squelette est sectionné à l'extrémité du fémur.

Vingt-deux animaux opérés et utilisables montrent une tendance marquée, du côté désarticulé, à produire une régénération alors que du côté témoin elle ne se réalise pas ou est plus réduite. Dans leur ensemble, ces régénérats restent limités en importance, les structures distales manquent, ils représentent un doigt plus ou moins allongé de structure cartilagineuse sans différenciation segmentaire. Toutefois dans quatre cas

l'articulation du genou est en partie réalisée, ce qui indique un début de différenciation.

Les résultats de cette expérience répondent dans un sens favorable, mais seulement en partie, à la question posée. Si le matériel cellulaire libéré à la suite du traumatisme et qui n'est plus impliqué dans la réparation du squelette, constitue bien un apport supplémentaire pour la formation d'une nouvelle structure, il n'en reste pas moins que celle-ci reste atypique et de grandeur réduite.

L'importance de la masse du blastème a été invoquée, chez les Urodèles, pour justifier la réalisation plus ou moins parfaite des régénérations. Même si ce concept peut s'appliquer ici pour expliquer, en partie, les déficiences morphologiques observées — peut-être encore par insuffisance de matériel cellulaire — nous pensons que les facteurs principalement responsables sont tout autres. En particulier, le processus des différenciations morphogénétique et histogénétique, qui dans la régénération normale, se manifestent dans un ordre déterminé, ici, est perturbé. L'ébauche de la forme ne se réalise pas ou insuffisamment avant que les cellules de nature conjonctives accumulées, in situ, se différencient en tissu squelettogène. Ce procès de différenciation s'apparente, par certains aspects, à une métaplasie. On observe, du reste, des actions analogues dans les formations de pseudoblastèmes de régénération après excitation, d'ordre chimique, des extrémités de moignons de membres, chez le même Alyte, à l'état adulte.

^(*) Séance du 29 février 1960.

BIOCHIMIE. — Présence, dans le lait de vache cru, d'un facteur susceptible d'assurer un transfert calcique au niveau de lésions ostéofibreuses dans le cas particulier de l'otospongiose. Note (*) de M. Jean-Robert Mercier, présentée par M. Léon Binet.

L'auteur met en évidence dans le lait de vache cru un facteur susceptible d'assurer un transfert calcique au niveau des lésions ostéofibreuses de l'otospongiose. Il s'agit d'un facteur jusqu'ici non signalé. Un procédé de localisation du produit actif dans le lait est proposé et mis à l'étude.

1. La compréhension de l'otospongiose a fait récemment d'importants progrès. Un édifice étiopathogénique rigide s'effondre pour ne laisser subsister que quelques faits précis. Nous pouvons dès maintenant reconsidérer l'intérêt d'une observation fortuite, déjà ancienne, et d'une expérimentation clinique à peine plus récente, toutes deux non publiées.

L'observation fortuite date de la période des carences alimentaires (1943). Elle concerne une malade atteinte d'otospongiose typique, ayant présenté une amélioration spectaculaire au cours d'un séjour à la campagne où elle avait absorbé une quantité importante de lait de vache cru, non manipulé, non bouilli (1 l et demi par jour pendant 15 jours). Cette amélioration, lentement régressive après le retour à Paris, s'est réaffirmée lors d'une nouvelle cure de lait cru absorbé dans les mêmes conditions. Des essais de traitement sur d'autres otospongieuses par lait de crèmerie, même non bouilli, sont restés infructueux comme si le transport ou la pasteurisation avait fait perdre au lait son pouvoir anti-otospongieux. A moins que notre malade ainsi guérie n'ait présenté un cas très particulier d'otospongiose carentielle.

L'expérimentation clinique fut faite dans le but de trancher ce dilemme. Nous avons pu hospitaliser pendant un mois, à proximité immédiate de la ferme modèle de Suresnes, deux séries de dix otospongieuses, en leur faisant absorber journellement, comme un médicament, il et demi de lait cru, bactériologiquement contrôlé, recueilli aussitôt après la traite et transporté sur moins de i km. Une amélioration importante, socialement perçue et audiométriquement contrôlée, se manifesta dans 15 cas à partir du 15e jour de traitement; ce qui valut à ce curieux mais efficace traitement collectif l'accord de la Sécurité Sociale. Le résultat était conluant mais il s'avérait hasardeux de mettre en chantier sous l'angle biochimique un problème qui apparaissait à l'époque aussi fortement paradoxal que faiblement actuel.

2. Il n'en va plus de même actuellement. L'étiopathogénie de l'otospongiose est d'actualité. On met en doute les dogmes de son apparition à la puberté, de son aggravation par les grossesses, du rôle joué par certains facteurs endocriniens, infectieux ou climatiques. On ne garde pour certaine que la notion de son apparition toujours retardée, non seulement quant à sa manifestation clinique, mais aussi quant à l'apparition de ses premières lésions histologiques. Elle ne se voit jamais à la naissance, reste exceptionnelle avant 5 ans et devient de plus en plus fréquente jusqu'à l'adolescence [Guild (¹)]. Ce n'est pas avec la puberté mais avec la fin de la croissance osseuse que coïncide son maximum de fréquence [Cawthorne (²)]. Plus que les grossesses. ce sont les grossesses suivies d'allaitement qui en précipitent l'évolution. Son caractère familial est incontestable, bien que génétiquement difficile à préciser. Enfin, des travaux en cours sur pièces décalcifiées par chélation [Chevance (³)] ont précisé l'existence au niveau des foyers otospongieux d'une part de dépôts calciques faits d'un calcium anormal, d'autre part d'importantes modifications de la trame protéique, l'ensemble apparaissant comme caractéristique de cette curieuse maladie.

- 3. Il nous a semblé possible dans ces conditions, d'avancer les hypothèses de travail suivantes :
- a. L'otospongiose serait une maladie métabolique liée à l'épuisement d'un stock enzymatique existant à la naissance et indispensable au métabolisme très particulier de la capsule labyrinthique. En effet, la capsule labyrinthique et la couche vestibulaire de la platine sont le seul os de l'organisme maintenu figé à l'état embryonnaire d'ossification enchondrale partielle, ce caractère persistant normalement pendant toute la vie. L'apparition de foyers otospongieux à son niveau exprimerait la mise en mouvement du processus d'ossification banal jusque-là inhibé ou dévié. Les éléments sensoriels de l'organe de Corti réagiraient pour leur propre compte à des modifications métaboliques connexes.
- b. L'action du lait cru dans cette maladie métabolique serait substitutive et se ferait par apport de l'enzyme manquante en quantité suffisante pour faire réapparaître au niveau de la capsule labyrinthique les conditions de son métabolisme spécifique.
- c. Cette enzyme n'a jamais été isolée dans le lait cru, où elle existe pourtant, alors qu'elle disparaît rapidement du lait manipulé et chauffé. Son action présumée l'apparente aux transférases. Elle semble assez proche des deux phosphatases déjà identifiées dans le lait de vache cru, en faible concentration dans le lait total, absentes du lait écrémé, présentes en grande quantité dans le « buttermilk » ou portion aqueuse du beurre. Leurs pH optimaux sont à 4,2 et à 7,7. La première résiste à 50 mn à 73°, la seconde est détruite par 20 mn à 63° [Mc Meekin (*)]. Elle en diffère pourtant par une plus grande thermolabilité.
- 4. Nous avons choisi et mis au point le procédé d'extraction suivant à partir du lait cru :

Sans entrer dans le détail de développements théoriques qui ne sauraient trouver place dans cette courte Note, bornons-nous à dire qu'il tient compte

des caractères supposés et des parentés probables du facteur à extraire et qu'il respecte les conditions de température, de densité, de pH et de tension superficielle compatibles avec la conservation des enzymes.

Sucrage du lait à raison de 300 g/l pour amener sa densité à 1,1;

- Centrifugation à froid pendant 30 mn;
- Prélèvement à la pipette du surnageant huileux (fraction 1); Coagulation à pH 4,6 de la caséine contenue dans la phase inférieure (fraction 2);

Séparation du précipité par centrifugation (fraction 3).

5. Une étude clinique en cours sur l'ensemble des otospongieuses d'une grande administration nous a permis de comparer les actions respectives de ces trois fractions. Après avoir, ainsi, situé ce facteur anti-otospongieux, nous espérons obtenir, par purifications successives, des précisions sur sa nature.

(*) Séance du 29 février 1960.

(1) Guild, Arch. oto-laryng., 52, 1950, p. 848 à 852.

(2) CAWTHORNE, J. Laryng., 69, 1955, p. 437 à 456.

(3) CHEVANCE, Ann. oto-laryng., 76, nos 10-11, 1959, p. 971.

(4) Th. Mac Meekin, The Proteins, Chemistry, Biological activity and Methods, Acad. Press, New York, 2, 1954, Partie A, p. 389 à 433; Th. Mac Meekin et B. D. Polis, Advances in Protein Chemistry, Acad. Press, New York, 5, 1949, p. 201 à 225.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Corticostéroides urinaires. Métabolites tétrahydrogénés du cortisol et de la corticostérone. Isolement et identification. Étude du mode de conjugaison. Note de M. Jorge R. Pasqualini, présentée par M. Robert Courrier.

La répartition des métabolites urinaires du cortisol et de la corticostérone dans les fractions libres, glucuro- et sulfoconjuguées a été étudiée après administration d'hormone corticotrope. Les métabolites 5α et 5β -tétrahydrogénés (5α -H, F, 5β -H, F, 5β -H, E, 5β -H, B, 5α -H, B et 5β H, A) ont été identifiés par chromatographie.

Mode opératoire. — Dans deux Notes précédentes, nous avons étudié la conjugaison des hormones corticostéroïdes : corticostérone (B) 11-déhydrocorticostérone (A), cortisone (E), et cortisol (F) (¹), et celle de l'aldostérone (²).

Nous avons poursuivi ce travail en étudiant la conjugaison des métabolites tétrahydrogénés du cortisol et de la corticostérone. Les fractions sulfo- et glucuroconjuguées ont été soumises à des hydrolyses enzymatiques spécifiques et les corticostéroïdes libérés ont été séparés par chromatographie sur papier selon le schéma suivant :

Dans le système chloroforme/formamide nous avons séparé les corticostéroides en trois fractions : I, fraction très polaire; II, fraction de polarité moyenne et III, fraction peu polaire.

La fraction plus polaire a été chomatographiée successivement dans les systèmes chloroforme/formamide; benzène/méthanol-eau (2/1-1) et toluène/propylène-glycol, et nous avons ainsi identifié les : 5α -tétra-hydrocortisol (5α -H₄F), 5β -tétrahydrocortisol (5β -H₄F) et 5β -tétrahydrocortisone (5β -H₄E).

La fraction de polarité moyenne contient un stéroïde, dont nous étudions actuellement la structure et qui, après oxydation par le bismuthate donne un stéroïde semblable à celui qui est obtenu par oxydation de l'aldostérone. Nous poursuivons en ce moment cette étude.

La fraction peu polaire a été chromatographiée successivement dans les systèmes benzène-hexane (1-1)/propylène-glycol; isooctane/butanol tertiaire-eau; benzène/formamide et toluène/propylène-glycol, et nous avons ainsi édentifié les : 5β -tétrahydrocorticostérone (5β -H₄B), 5α -tétrahydrocorticostérone (5α -H₄B), 5β -tétrahydro-11-déhydrocorticostérone (5β -H₄A), et 5β -tétrahydro-17-hydroxy-11-désoxycorticostérone (5β -H₄S).

Ces stéroïdes ont été acétylés et les acétates correspondants ont été chromatographiés dans les systèmes ligroïne/propylène glycol; méthylcyclo-hexane/propylène-glycol et cyclohexane-benzène/formamide.

Les stéroïdes ont été détectés sur les chromatogrammes par les réactions au bleu de tétrazolium, la fluorescence à la soude et à l'acide phosphorique et l'absorption dans l'ultraviolet.

Après élution et purification des différents stéroïdes, les spectres à l'acide sulfurique et à l'acide phosphorique ont été réalisés.

Tableau I.

Hormones corticosurrénaliennes urinaires (d'après 80 U. I. d'ACTH-retard).

	Fraction I libres (2g°/ma).	Fraction II sulfoconjugués (µg ⁶ _{ma}).	Fraction III glucuronides (2g ⁰ ₀₀).
F	300	200	260
E	Traces	20	60
В	Traces	240	0
Α	Traces	70	0
Τοται (μg ⁰ /00)	300	530	320
TOTAL GÉNÉRAL $(1+11-111)(\frac{0}{20})$.	26	46	28

Nous avons oxydé par le bismuthate de sodium les métabolites 5α - H_4F , 5β - H_4F , 5β - H_4E et 5β - H_4S , et nous avons identifié respectivement dans les produits d'oxydation : la 11-hydroxyandrostérone, la 11-hydroxyétiocholanolone, la 11-cétoétiocholanolone et l'étiocholanolone dans les systèmes hexane-benzène propylène glycol pour les trois premiers et dans le système ligroïne/propylène-glycol pour le dernier.

Tableau H.

Métabolites tétrahydrogénés des hormones corticosurrénaliennes urinaires.

	Fraction I libres (µgº/00).	Fraction II sulfoconjugués (µg ⁰ / ₀₀).	
5 β-II ₄ F	300	125	7 500
5 α-H ₄ F		()	300
5 β-H ₄ E	55	0	1 300
5β-H ₄ S	Traces	Traces	450
5 β-H ₄ B	100	100	800
5 α-II ₄ B	0	0	3 000
5β -H ₄ A	Traces	260	450
Total $(\mu g^{\cdot 0}/_{00})$	455	485	13 800
Total général (l $+$ Π $+$ Π) ($^{0}_{0}$).	3	3,5	93,5

Par oxydation chromique du diacétate de 5β -H₄B et de 5α -H₄B, nous avons obtenu, conformément à la théorie, les diacétates de 5β -H₄A et de 5α -H₄B respectivement.

L'association de toutes ces techniques nous a permis l'identification des différents métabolites du cortisol et de la corticostérone.

L'étude quantitative a été réalisée sur les stéroides élués du chromatogramme par les réactions au bleu de tétrazolium, à la phénylhydrazine selon Porter et Silber, et par le microdosage du formol après oxydation par le périodate.

Le tableau ci-dessus montre la distribution quantitative des corticostéroïdes actifs (3) et de leurs métabolites tétrahydrogénés.

- (1) J. R. Pasqualini, Comptes rendus, 246, 1958, p. 2945.
- (2) J. R. PASQUALINI, Comptes rendus, 247, 1958, p. 1061.
- (a) Le tableau I est tiré de l'article précédemment publié (1).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Propriétés immunologiques de la glucose-6-phosphate déshydrogénase et de la 6-phosphogluconate déshydrogénase extraites de Bacillus subtilis. Note de M^{me} Monique Marquet, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La G-6-PD et la 6-PGD de *Bacillus subtilis* injectées à des lapins produisent des anticorps spécifiques qui peuvent être mis en évidence par leur action antienzyme. Cette activité antienzyme ne représente pas la totalité de la réaction antigèneanticorps comme le montre le relargage du complexe anti-G-6PD-G-6-PD. Les essais de réactions croisées ne révèlent pas de parenté antigénique entre les enzymes.

Nous étudions les propriétés immunogéniques des glucose-6-phosphate déshydrogénase (G-6-PD) et 6-phosphogluconate déshydrogénase (6-PGD) extraites de *Bacillus subtilis* en les injectant à des lapins. La recherche des anticorps formés peut être faite suivant trois méthodes : réaction de précipitation avec l'antigène, inhibition de l'activité enzymatique, formation d'un complexe soluble antigène-anticorps isolé par relargage.

Pour la préparation des sérums immuns nous utilisons quatre extraits :

L'extrait I. — C'est un extrait frais obtenu à partir d'une suspension de microbes, récoltés en phase exponentielle, soumis à un broyage sonique et centrifugés au froid 30 mn à 17000 g. Les activités G-6-PD et 6-PGD sont sensiblement égales. Chaque injection correspond à 11 mg de protéines et 0,1 unité spécifique G-6-PD et 6-PGD (²).

Les extraits II et III contiennent les activités G-6-PD et 6-PGD obtenues isolément par élution d'un extrait frais chromatographié sur colonne de diéthylaminoéthyl cellulose (DEAE) (³). Les activités G-6-PD et 6-PGD sont sensiblement égales. Chaque injection correspond à 1 000 à 1 500 µg de protéines et 0,8 unité G-6-PD et 6-PGD.

L'extrait IV. — C'est l'un des plus purifiés : environ 100 fois par rapport à l'extrait frais. Il correspond à l'élution par du tampon phosphate pH 6,2 d'un extrait frais fractionné par le sulfate d'ammonium et passé sur gel de phosphate tricalcique (3). Il contient presque exclusivement l'activité G-6-PD. Chaque injection correspond à 500 µg de protéines et 5 unités G-6-PD.

Chaque extrait est injecté à une série de quatre lapins par voie alternativement intraveineuse et sous-cutanée en solution isotonique au plasma. Après une série de huit injections quotidiennes, l'animal est laissé au repos une semaine, soumis à une injection de rappel par voie intraveineuse et saigné à blanc 4 à 10 jours après le rappel. Les sérums prélevés sont stockés au froid.

La recherche d'anticorps précipitants par le test de l'anneau n'a pas

permis d'établir leur présence certaine. Par la technique d'Ouchterlony en milieu gélosé (¹) nous obtenons un arc de précipitation entre un extrait possédant l'activité 6-PGD et son sérum immun, ce qui tend à prouver l'existence d'anticorps précipitants dans ce cas.

Les sérums des lapins traités présentent cependant la propriété d'inhiber plus ou moins totalement l'activité enzymatique de l'extrait. L'activité restante est mesurée en suivant au spectrophotomètre la réduction du triphosphopyridine nucléotide (TPN) à 340 m μ (²). Les activités enzymatiques sont mesurées dans leurs conditions optimales :

G-6-PD en tampon véronal à pH 9 en présence d'ions Mg⁺⁺ 10⁻² M;
 6-PGD en tampon véronal à pH 9 en absence d'ions Mg⁺⁺ mais en présence de glycocolle M/15.

Nous incubons l'enzyme et le sérum 10 mn à température ordinaire. Les témoins sont faits en présence de sérum normal. Pour les essais on ajoute du sérum normal de façon à opérer à taux de sérum constant. Puis nous ajoutons les autres réactifs et nous laissons le mélange 15 mn avant d'ajouter au temps o le TPN dont nous suivons la réduction toutes les 15 s.

Une modification de l'ordre d'addition des réactifs et une plus longue incubation ne modifient pas les résultats.

Dans ces conditions il est possible de définir un pourcentage d'inhibition (4):

$$\frac{\%}{\%}$$
 inhibition = $\frac{\text{activit\'e enzyme seul} - \text{activit\'e (enzyme} + \text{antienzyme})}{\text{activit\'e enzyme seul}} \times 100$.

Dans le tableau, les chiffres représentent les pourcentages d'inhibition obtenus avec les sérums des lapins traités.

		l ^{re} saignée		2° saignée				1 ^{re} saignée		2º saignée	
		G-6-PD.	6-PGD.	G-6-PD.	6-PGD.			G-6-PD.	6-PGD.	G-6-PD.	6-PDG.
Série 1.					Série III.						
Lapin 1.		0	100	15	100	Lapin	9	-	5	0	10
n 2.		10	100	30	100	>>	10	-	90	0	90
» 3.		60	474	83	100))	11	-	10	0	38
)) <u>f</u>		0	100	15	100))	12	-	70	0 +	75
Série II.						Série IV.					
Lapin 5.		21	-	1.1	_	Lapin	13	52	****	88	0
» 6.		-	-	5	-))	14	15	_		0
» 7.		35	_	49	-))	15	65		85	U
» 8.		5, o	800	7,5	-))	16	96	-	98	()

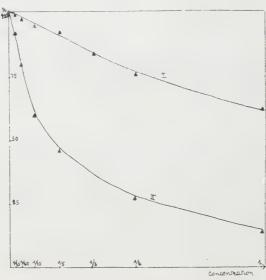
1re saignée : 4 jours avant le rappel. 2º saignée : 3 jours après le rappel.

Les anticorps antienzyme se forment progressivement au cours des injections et atteignent un maximum trois jours après l'injection de rappel.

Le pourcentage d'inhibition est extrêmement variable dans le cadre de la même série animale. Il atteint rarement 100 % sauf dans le cas de l'anti-6-PGD dans la série traitée par l'extrait frais (1).

Les sérums immuns inhibiteurs de l'une des activités ne sont pas inhibi-

teurs de l'autre : il n'y a pas de réaction croisée.



Courbe I : Activité dans le mélange enzyme-sérum antienzyme.

Courbe II : Activité dans le surnageant de relargage.

En abscisse : le pourcentage d'activité restant G-6-PD.

En ordonnée : la concentration de sérum immun dilué par du sérum de lapin normal.

Nous avons étudié, d'autre part, la formation des complexes solubles antigènes-anticorps par relargage dans le cas de la G-6-PD. Pour cela nous laissons incuber le mélange enzyme-antienzyme 20 mn avant de prélever une partie aliquote dont nous dosons l'activité résiduelle. Le reste du mélange est amené à 33 % de saturation en sulfate d'ammonium. On laisse le précipité se former pendant 15 mn. Après centrifugation on dose l'activité du surnageant. Compte tenu des dilutions nous observons après relargage une activité enzymatique persistante inférieure à celle du mélange avant précipitation (fig.). Ce fait qui a déjà été constaté (5), montre, soit que tous les sites actifs de l'enzyme ne sont pas bloqués dans le complexe, soit qu'il y a deux types de complexes, l'un dans lequel les sites enzymatiques sont bloqués, l'autre dans lequel ils ne le sont pas.

- (*) Séance du 29 février 1960.
- (1) M. W. Wilson et B. H. Pringle, J. Immunol., 77, 1956, p. 324. (2) M. Marquet et R. Dedonder, Comptes rendus, 241, 1955, p. 1090.
- (*) M. MARQUET, Comptes rendus, 248, 1959, p. 865.
- (1) M. F. GREGORY et F. WROBLEWSKI, J. Immunol., 81, 1958, p. 359.
- (5) A. Bussard, Comptes rendus, 250, 1960, p. 1585.

PHARMACOLOGIE. — De quelques actions physiologiques comparées de l'ester isonicotinique du pseudotropanol et de son bromométhylate. Note de MM. René Hazard, Jacques-Rafael Roques, Jean-Pierre Le Gall et M^{me} Annick Renier-Cornec, présentée par M. Léon Binet.

L'ester isonicotinique du pseudotropanol est un poison nicotinique aux effets biphasiques, excitant les ganglions du système nerveux autonome avant de les paralyser; le bromométhylate de cet ester les inhibe seulement.

Ester isonicotinique du pseudotropanol (INPS):

On l'obtient par estérification du chlorure de l'acide isonicotinique par le pseudotropanol, en opérant dans un mélange benzène anhydre et pyridine, puis en portant au bain-marie 3 h à 60-65°.

La base de l'ester isonicotinique du pseudotropanol se présente sous forme d'une huile incolore. On prépare le bromhydrate de cet ester dans l'alcool : il se présente sous forme de cristaux blancs d'un point de fusion de 235-239° au bloc Maquenne.

Cet ester produit sur la pression artérielle du chien et du chat des effets qui rappellent ceux qu'exerce le pseudotropanol, c'est-à-dire nicotiniques (1).

Injecté par la voie intraveineuse *au chien* chlorasé soumis à la respiration artificielle, il produit, à la dose de 0,003 g/kg une faible hypertension; à la dose de 0,005 g/kg une hypertension manifeste avec vasoconstriction rénale.

Cette action est sympathomimétique. Elle est due principalement à une décharge d'adrénaline; elle se transforme en hypotension en présence d'un adrénalinoverseur comme l'yohimbine; en présence de cette dernière, la spartéine à dose suffisante permet au produit de récupérer avec plus ou moins d'intensité son action hypertensive. Après surrénalectomie l'action hypertensive est très amoindrie mais encore nette; elle montre les mêmes réactions à l'yohimbine, et à la spartéine.

Il s'agit bien d'un poison nicotinique, excitoganglionnaire dans la première phase de son action : l'hypertension est en effet supprimée par la spartéine (0,02 g du sulfate par kilogramme); un petit mouvement d'hypotension est même esquissé.

A l'excitation des ganglions autonomes succède leur paralysie. L'ester renouvelle mal ses effets hypertenseurs; il augmente ceux de l'adrénaline et modifie peu ceux que l'acétylcholine exerce normalement sur la pression. Dans la deuxième phase de son action il supprime celle de la nicotine.

L'INPS se montre ganglioplégique aussi sur le ganglion cervical supérieur du chat. En utilisant la technique habituelle (2) on constate que l'ester, après une phase inconstante d'excitation de la membrane, bloque la conduction au niveau du ganglion; l'excitation électrique unipolaire de la

fibre préganglionnaire est rendue inefficace alors que celle de la fibre postganglionnaire reste toujours efficace.

Bromométhylate de l'ester isonicotinique du pseudotropanol (BMINPS) :

On le prépare en ajoutant 5 % d'excès de bromure de méthyle à la base en solution acétonique. On obtient un produit blanc, avec un point de fusion peu net ayant tendance à la décomposition vers 310°.

Le passage à l'ammonium quaternaire par bromométhylation transforme l'action hypertensive de l'ester en action hypotensive (³). Des doses de 0,005 g/kg, voie intraveineuse, donnent chez le *chien* chloralosé, soumis à la respiration artificielle, une hypotension nette que ne modifient ni la vagotomie double, ni l'injection préalable d'atropine.

Le BMINPS augmente les effets hypertenseurs de l'adrénaline mais ne modifie pas les effets muscariniques de l'acétylcholine.

C'est un antinicotinique pur, agissant sans phase préalable d'excitation ganglionnaire; il se montre antagoniste de la nicotine elle-même et de l'INPS dont il supprime l'action hypertensive. Il se montre, sur le ganglion cervical du *chat*, ganglioplégique plus puissant que ne l'est secondairement cet ester.

Nous apportons un nouvel exemple de la transformation profonde, allant jusqu'à l'inversion, de l'activité physiologique d'une molécule par passage à l'ammonium quaternaire. L'ester étudié est hypertenseur, nicotinique, successivement excitant puis inhibiteur des ganglions; son bromométhylate est hypotenseur et ganglioplégique pur, anticotinique.

⁽¹) R. Hazard, Tropanol et Pseudotropanol. Actions physiologiques comparées, Masson et C¹e, Paris, 1939.

⁽²⁾ R. Hazard, E. Corteggiani et A. Renier-Cornec, C. R. Soc. Biol., 148, 1954, p. 1002-1004.

⁽³⁾ La même transformation est opérée quand le pseudotropanol subit l'iodométhylation. R. Hazard, P. Chabrier, A. Renier-Cornec, A. Sekera et A. Lozier, C. R. Soc. Biol., 153, 1959, p. 1152-1154.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — Sur une étiologie rickettsienne et néorickettsienne possible de la slérose en plaques. Note (*) de MM. Paul Le Gac, Paul Giroud et M^{me} Nicole Dumas transmise par M. Jacques Tréfouël.

Des cas de sclérose en plaques présentent les mêmes facteurs épidémiologiques que ceux des rickettsioses et néo-rickettsioses. Leurs sérums se montrent légèrement positifs vis-à-vis d'un ou de plusieurs antigènes. Leurs lésions peuvent apparaître donc comme des complications vasculaires de ces affections et au même titre relèvent d'une thérapeutique par les antibiotiques à large spectre.

L'étude approfondie de l'histoire de sujets atteints de sclérose en plaques nous a permis d'y découvrir, invariablement, la présence de facteurs épidémiologiques identiques à ceux que nous rencontrons toujours au cours des rickettsioses et néo-rickettsioses.

Reliant cette observation, d'une part, à la connaissance des lésions histo-pathologiques de la sclérose en plaques et d'autre part, à celle du rôle considérable joué par les rickettsies et les néo-rickettsies dans la pathologie vasculaire, nous avons été amenés à envisager la place de ces dernières dans l'étiologie de cette affection. Nous savons, en effet, depuis Déjerine (¹) que la sclérose en plaques est une myélite chronique, diffuse et interstitielle chez laquelle le processus irritatif débute par l'élément vasculaire; les vaisseaux sont le siège de périartérite et d'endartérite, leur paroi s'épaissit et leur lumière se rétrécit pour s'effacer presque complètement au niveau des capillaires. Déjerine s'était même déjà demandé si ces infiltrations vasculaires qui représentent les manifestations les plus importantes de l'atteinte médullaire, ne constitueraient pas les seules lésions histo-pathologiques pouvant expliquer la genèse de la sclérose en plaques.

Partant de ces données, nos observations nous ont amenés à abandonner la conception de la pathogénie actuelle qui, repose sur l'hypothèse d'une atteinte virale du tissu nerveux, pour envisager la sclérose en plaques comme le résultat d'un processus angiotrope frappant par électivité le réseau vasculaire médullo-cérébelleux, pour se généraliser ensuite. Ces cas de slérose en plaques apparaissent, en conclusion, comme une complication vasculaire des rickettsioses et des néo-rickettsioses.

L'épidémiologie a été notre guide. Grâce à elle nous avons pu constater que ces cas de sclérose en plaques se comportent au point de vue épidémiologique comme les rickettsioses et les néo-rickettsioses.

Pour nos diagnostics sérologiques nous avons utilisé la technique de micro-agglutination des rickettsies sur lame de P. et M. L. Giroud (2).

Voici nos constatations sur 27 cas de sclérose en plaques :

Dans six cas où le sérum agglutine R. prowazeki agent pathogène du typhus épidémique, on relève six contacts avec prisonniers ou déportés

typhiques ou anciens typhiques; dans deux de ces cas le sérum se montrait également positif vis-à-vis de R. mooseri rickettsie du typhus murin, ceci en dehors de toute vaccination. En outre dans deux de ces cas le sérum se montrait positif vis-à-vis des néorickettsies X 14 et V 14.

Dans un cas où le sérum agglutine R. mooseri on note plusieurs séjours

en Afrique tropicale dans la région des savanes.

Dans deux cas où le sérum agglutine R. conori rickettsie de la fièvre boutonneuse on relève deux contacts permanents avec les troupeaux.

Dans dix cas où le sérum agglutine R. burneti agent pathogène de la fièvre Q on relève huit consommations quotidiennes de lait cru, une prospection de fermes pour se procurer du ravitaillement et une contamination professionnelle (assistante de vétérinaire). De plus un de ces sérums agglutinait en outre R. mooseri, deux R. conori, deux la néorickettsie V 14 et un dernier la néorickettsie de l'avortement des ovins Q 18.

Dans trois cas où le sérum agglutine la néorickettsie X 14 on note deux séjours en haute montagne pendant la transhumance et une cohabitation

avec le bétail (Sénégal).

Dans un cas où le sérum agglutine la néo-rickettsie Q 18 on note un contact avec les troupeaux au Proche-Orient. Ce sérum agglutine en outre très légèrement X 14 et V 14.

Dans quatre autres cas les réactions ont été négatives.

Ces constatations nous ont amenés à envisager une thérapeutique par les antibiotiques à large spectre : terramycine, tifomycine, auréomycine, à haute dose, mais qu'on doit toujours associer à la balnéothérapie chaude.

Les premiers résultats se montrent concluants avec un retour à une activité normale en même temps qu'on constate une négativation des réactions sérologiques après une phase de réactivation tant sérologique que clinique.

(*) Séance du 29 février 1960.

(1) DÉJERINE, Rev. Méd. mens., 3, 1883, p. 172.

(2) P. et M.-L. GIROUD, Bull. Soc. Path. exot., 37, 1944, p. 84.

A 15 h 55 m l'Académie se forme en Comité secret. La séance est levée à 16 h 25 m.

R. C.

ERRATUM.

(Comptes rendus du 22 février 1960.)

Note présentée le même jour, de MM. Georges Amsel, Pierre Baruch et Olgierd Smulkowski, Détecteur de particules lourdes à jonction n-p au silicium :

Page 1468, 2e ligne du résumé, au lieu de de l'ordre de la microseconde, lire de l'ordre de la millimicroseconde.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1960. (Suite et fin).

Congrès international de la neutralité de la médecine en temps de guerre, Paris 6-8 avril 1959. Compte rendu analytique des débats du Congrès. Texte des rapports et communications. Résolutions adoptées par le Congrès. Statuts du Comité international de la neutralité de la Médecine; 1 fasc. 29 cm.

Problèmes plaisants et délectables qui se font par les nombres, par Claude-Gaspar Bachet, Sieur de Méziriac. Cinquième édition, revue, simplifiée et augmentée par A. Labosne. Nouveau tirage augmenté d'un avant-propos par Jean Itard. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1959; 1 vol. 18 cm. (Reproduction photographique.)

EUCLIDE. L'optique et la catoptrique. Œuvres traduites pour la première fois du grec en français avec une introduction et des notes par Paul Ver Eecke. Nouveau tirage. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1959; 1 vol. 28 cm. (Reproduction photographique.)

VITO CARAVELLI. Le traité des hosoèdres traduit sur le texte latin original avec des notes, par Paul Ver Eecke. Publication extraite de Mathesis. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1959; 1 fasc. 27 cm. (Reproduction photographique.)

Studies of the soluble phosphoproteins of liver and the purification and properties of a phosphatase from spleen, by John Glomset. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1960; 1 fasc. 25 cm.

The physico-chemical constants of binary systems in concentrated solutions. Vol. 2. Two organic compounds (at least One a Hydroxyl Derivative), by Jean Timmermans. New York, London, Interscience publishers, 1959; 1 vol. 24,5 cm.

Essai sur la psychologie de l'invention dans le domaine mathématique, par Jacques Hadamard. Traduit de l'anglais par Jacqueline Hadamard. Première édition française revue et augmentée par l'Auteur. Paris, Librairie scientifique Albert Blanchard, 1959; 1 vol. 22,5 cm.

Extraits de Garcia de Orta, vol. 6, nº 3, 1958 : Contribuição para o conhecimento das Samydaceæ de Angola, por Abilio Fernandes, M. A. Diniz. Vol. 6, nº 4, 1958 : Contribuição para o conhecimento das Passifloraceæ de Angola, por Abilio Fernandes, Rosette Fernandes. Vol. 7, nº 3, 1959 : Contribuição para o conhecimento das Onagraceæ e Trapaceæ de Angola, por Rosette Fernandes, Abilio Fernandes. Lisboa, 3 fasc. 25 cm.

Extraits de Boletin da Sociedade broteriana, vol. XXXIII, 2ª série, abril 1959 : Lythraceæ africanæ novæ. III, por Abilio Fernandes, M. A. Diniz. Maio 1959 : On the origin of Narcissus cantabricus DC., by Abilio Fernandes. Agosto 1959 : On the origin of Narcissus romieuscii BR.-BL. and Maire, by Abilio Fernandes. Coïmbra University; 3 fasc. 24 cm.